AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território

MANUAL DE MÉTODOS E DE PROCEDIMENTOS OPERATIVOS DAS REDES DE MONITORIZAÇÃO DA QUALIDADE DO AR

Amostragem e Análise

Revisão 1/10
Maio 2010

MANUAL DE MÉTODOS E DE PROCEDIMENTOS OPERATIVOS DAS REDES DE MONITORIZAÇÃO DA QUALIDADE DO AR

Amostragem e Análise

Laboratório de Referência do Ambiente

REVISÃO 1/2010
Maio 2010

Título: **MANUAL DE MÉTODOS E PROCEDIMENTOS OPERATIVOS DAS REDES DE MONITORIZAÇÃO DA QUALIDADE DO AR – Amostragem e Análise**

Revisão: 1/2010 - Maio

Autoria: Laboratório de Referência do Ambiente
Coordenação:
João Matos

Álvaro B. Marques
Joana Brantes
Nuno Silva

Edição: Agência Portuguesa do Ambiente

Data de edição: Maio 2010

Tiragem: 10 exemplares

Revisões

Revisão	Data da revisão	Páginas alteradas
Revisão 1/2004	Julho de 2004	Alterações em todos os capítulos Alteração das secções 3.10 e 3.11 cujos conteúdos foram trocados. Alteração dos factores de correcção K a aplicar ao método de atenuação por radiação β Eliminação da secção 4.4.4. Criação da secção 4.5 relativa a CO/CE
Revisão 1/2006	Agosto de 2006	Alterações em todos os capítulos
Revisão 1/2009	Setembro de 2009	Alterações em todos os capítulos Actualização da secção 5.2. Criação das capítulo 3.12; 3.13; 4.2; 4.3; 4.4; 4.5; 4.6; 4.7; 4.8; 4.13; 4.14; 4.15; 4.16; 4.17; 4.18; 4.19; 4.20
Revisão 1/2010	Maio 2010	Criação dos capítulos 4 Alteração do capitulo 5.9. Alteração do Anexo I para capítulo 3. Pequenas alterações em todos os Capítulos.

O Laboratório de Referência do Ambiente, (LRA), garante o envio de futuras revisões do manual ao Gestor Nacional para a Garantia da Qualidade do Ar, (GNGQAr), aos Gestores da Qualidade, (GQs) das Direcções Regionais do Ambiente, (DRAs), das Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional, (CCDR), ao Instituto de Meteorologia, (IM) e a outras entidades participantes na monitorização da Qualidade do Ar.

Cada rede/laboratório que participe na monitorização da Qualidade do Ar, deve complementar o presente manual com manuais e/ou outros procedimentos técnicos e de gestão que cumpram os requisitos da NP EN ISO / IEC 17025 e do organismo acreditador, Instituto Português de Acreditação, IPAC.

Índice Geral

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território

Índice de Figuras

Índice de Quadros

Prefácio

O presente Manual faz parte do Sistema da Qualidade das Redes de Monitorização da Qualidade do Ar.

Trata-se de uma adaptação para as redes nacionais da experiência colhida ao longo de vários anos pela rede EMEP – European Monitoring and Evaluation Program – constante do relatório EMEP/CCC-Report 1/95.

Surge por necessidade de fornecer às entidades responsáveis dados fidedignos sobre a Qualidade do Ar, que possam sustentar decisões fundamentadas cientificamente, incluindo prestar um serviço público de informação às populações, em conformidade com as recomendações da União Europeia.

Inclui métodos de referência e/ou métodos equivalentes que visam a fiabilidade e comparabilidade dos dados, assim como procedimentos da Garantia da Qualidade com objectivos bem definidos, no sentido de aperfeiçoar e melhor controlarem a qualidade dos dados.

Sempre que se mostre necessário serão efectuadas revisões e extensões ao presente Manual.

A autoria deste Manual, por ordem alfabética, participou Álvaro B. Marques, Joana Brantes, João Matos, João Xavier, Nuno Silva e Silvia Saldanha.

Também as Direcções Regionais do Ambiente e Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional prestaram um contributo valioso para a melhoria deste Manual, com as suas sugestões e comentários, fruto de muitos anos de experiência na monitorização da Qualidade do Ar em Portugal.

Participaram ainda com os seus contributos técnicos, por ordem alfabética, Ana Teresa Gramacho, Emília Cristóvão, Isabel Moura, Maria Augusta Cavaco, Paula Viana, Pedro Antunes, Raquel Serrano, Susana Ferreira, Sandra Fonseca.

O Coordenador do Núcleo Operacional da Qualidade do Ar e Ruído,	O Director - Geral da Agência Portuguesa do Ambiente,	A Directora do Laboratório de Referência do Ambiente,
Engº.João Matos	Engº. Mário Grácio	Engª. Tereza Vinhas

1 Introdução

A monitorização e a avaliação da qualidade do ar surgem como resposta à crescente preocupação relativamente aos efeitos causados no ambiente e na saúde humana pela poluição atmosférica, proveniente quer de fontes antropogénicas quer de fontes naturais.

O principal objectivo das Redes de Monitorização da Qualidade do Ar, RMQAr, consiste em disponibilizar informação, às autoridades da área do ambiente e ao público em geral, sobre a concentração dos poluentes atmosféricos assim como, sobre a influência dos fluxos de poluição transfronteira. As medições das RMQAr são conduzidas pelo Laboratório de Referência do Ambiente — Qualidade do Ar e Ruído, LRA-QAR, Direcções Regionais do Ambiente, DRA, Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional, CCDR e outras entidades, sendo os resultados reportados para uma base de dados comum da Agência Portuguesa do Ambiente, APA.

A experiência evidencia que as medições devem ser, tanto quanto possível, padronizadas, de modo a obterem-se dados que sejam comparáveis e com a qualidade necessária, para permitirem a validação de modelos atmosféricos, análise de tendências e outras avaliações estatísticas, assim como a troca de informação com as entidades da União Europeia.

O LRA-QAR foi a entidade designada para desenvolver e implementar um sistema de Garantia da Qualidade que assegure a credibilidade das medições, sob os auspícios da Agência Portuguesa do Ambiente. O Manual de Métodos e de Procedimentos Operativos aqui apresentado é parte integrante do respectivo sistema e descreve os métodos padrão recomendados para a amostragem e análises nas RMQAr.

Os procedimentos da Garantia da Qualidade devem ser aplicados a nível nacional de modo a assegurarem a comparabilidade dos dados, satisfazendo os Objectivos da Qualidade, tanto para dados individuais como para dados agregados, tais como médias ou tendências sazonais e anuais. É particularmente importante evitar erros que possam originar, sistematicamente, resultados demasiado elevados ou baixos, conduzindo a conclusões erróneas em análises de tendências sobre a qualidade do ar.

O Sistema da Garantia da Qualidade do LRA-QAR, incluindo o Manual de Métodos e Procedimentos Operativos para as RMQAr, baseou-se na experiência adquirida pela rede EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme), nas normas ISO (International Standard Organization - Organização Internacional de Normalização), na Norma Portuguesa NP EN ISO/IEC 17025, a qual estabelece os "Requisitos Gerais de Competência para Laboratórios de Ensaio e Calibração" e no documento OGC001 "Critérios de Acreditação de Laboratórios NP EN ISO/IEC 17025. O objectivo final da actividade desenvolvida na Garantia da Qualidade é providenciar dados de qualidade.

A representatividade dos locais de amostragem é uma questão relevante para uma rede de medição e deve estar de acordo com a finalidade das medições. Os locais de amostragem para as medições das RMQAr seguem os critérios indicados no Decreto-Lei nº 111/2002, de 16 de Abril e no Decreto-Lei nº 320/2003, de 20 de Dezembro e na Directiva 2008/50/CE de 21 de Maio.

Dever-se-à ter ainda em conta que as operações decorrentes nas RMQAr estão sujeitas a melhorias quer no que se refere ao desenvolvimento de novos métodos analíticos, quer na aquisição de nova instrumentação e ainda nas mais--valias científicas que venham a ser adquiridas com a experiência.

2 Localização das estações de monitorização da qualidade do ar segundo a Directiva 2008/50/CE

2.1 Introdução

Mais do que qualquer outra variável envolvida, a localização das estações de medição pode afectar directamente as conclusões provenientes da análise dos respectivos resultados. O objectivo primordial no processo de selecção de locais de amostragem consiste em obter informação com a maior representatividade possível da zona envolvente. As estações de medição que possam ser influenciadas por características muito particulares dos locais onde se encontram instaladas, podem deixar de ser representativas e exigem a análise de informação complementar de outras estações ou de outros métodos de avaliação. Desta forma, é necessário que os utilizadores da informação disponham de dados sistematizados sobre as condições particulares de instalação e localização de cada estação.

As estações podem contemplar zonas com características muito diferentes como, por exemplo, zonas industriais, agrícolas, naturais, etc., consoante o fim a que se destinam (para mais pormenores, consultar os critérios de classificação das estações de monitorização no Capítulo 3 deste manual).

No caso da rede EMEP, que se destina a avaliar a poluição do ar transfronteira, as estações utilizadas são do tipo rural, mais concretamente, estações remotas. Estas estações têm um certo número de condicionantes específicos para a sua localização, de modo a que não sofram influência de nenhuma fonte local que prejudique a sua representatividade. Por outro lado, para a rede EUROAIRNET, a rede de monitorização e informação da qualidade do ar da Agência Europeia do Ambiente, utilizam-se estações em zonas do tipo urbano, suburbano e rural, podendo entrar nesta rede, além de estações de fundo, estações orientadas para o tráfego e industriais, já que o objectivo é saber até que ponto ocorre a exposição das pessoas, dos materiais e dos ecossistemas aos poluentes atmosféricos, descrever de um modo geral a qualidade do ar na Europa e comparar a qualidade do ar nas várias cidades.

Neste manual iremos debruçar-nos, em particular, sobre os requisitos exigidos pelas DIRECTIVAS COMUNITÁRIAS, uma vez que estas são de cumprimento obrigatório para todas as Redes de Monitorização da Qualidade do Ar em funcionamento no nosso País. No entanto, para as redes que pretenderem integrar-se na rede EUROAIRNET, podem ser consultados os requisitos técnicos no Capítulo 3.

O objectivo das Directivas Comunitárias consiste em melhorar a qualidade do ar ambiente por meio da observação do cumprimento dos valores limite, limiares e valores-alvo legislados. À rede formada pelas estações dos Estados Membros da União Europeia que cumprem os critérios das Directivas designadas por Directivas-filhas, que regulamentam os valores/limiares de poluição que os Estados membros estão obrigados a cumprir, chama-se Rede Regulamentar. Quanto à forma como a informação é transmitida, esta rede utiliza os requisitos da Decisão 1997/101/CE do Conselho, de 27 de Janeiro, revogada nos seus anexos pela Decisão da Comissão 2001/752/CE de 17 de Outubro, também designada em inglês "*Exchange of information (EoI) Decision*".

2.2 Critérios para a selecção de locais de instalação de estações

As considerações seguintes são aplicáveis a processos de medição fixos.

2.2.1 Localização em macroescala

2.2.1.1 Estações destinadas a efectuar medições dos poluentes dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de azoto (NO_2), óxidos de azoto (NO_x), partículas em suspensão (PM_{10}, $PM_{2,5}$), chumbo (Pb), benzeno (C_6H_6) e monóxido de carbono (CO), no ar ambiente

a) Protecção da saúde humana

Os pontos de amostragem dirigidos para a protecção da saúde humana devem ser instalados de modo a fornecerem dados:

- em áreas, dentro das zonas e aglomerações, nas quais é provável que a população esteja directa ou indirectamente exposta a níveis elevados durante um período significativo em relação ao período considerado para o(s) valor(es) limite;
- em outras áreas, dentro das zonas e aglomerações, que sejam representativas da exposição da população em geral.

De um modo geral, os pontos de amostragem devem estar localizados de modo a evitar medir microambientes de muito pequena dimensão, na sua proximidade imediata. A título de orientação, um ponto de amostragem deve ter uma localização que o torne representativo da qualidade do ar numa área circundante de, pelo menos, 200 m2 nos locais dirigidos para o tráfego e de vários quilómetros quadrados nos locais situados em meio urbano de fundo.

Os pontos de amostragem deverão, se possível, ser igualmente representativos de locais similares não situados na sua proximidade imediata.

b) Protecção dos ecossistemas e da vegetação

Os pontos de amostragem que visam a protecção dos ecossistemas e da vegetação e que se destinam, neste caso, à medição dos poluentes dióxido de enxofre e óxidos de azoto, devem ser instalados a uma distância de, pelo menos, 20 km das aglomerações, e a 5 km de outra área construída, instalação industrial ou auto-estrada. A título de orientação, um ponto de amostragem deve estar situado de modo a ser representativo da qualidade do ar numa área envolvente de, pelo menos, 1000 km^2. Cada rede de monitorização poderá determinar que um ponto de amostragem esteja localizado a menor distância ou que seja representativo da qualidade do ar numa área menos alargada, consoante as condições geográficas.

Fonte: Ponto B do Anexo III da Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio; Secção I do Anexo VIII do Decreto-Lei nº 111/2002 de 16 de Abril.

2.2.1.2 Estações destinadas a efectuar medições de ozono no ar ambiente

No que respeita aos critérios para a classificação e localização dos pontos de amostragem para a determinação das concentrações de ozono, deve ter-se em conta o seguinte (Quadro 2 – I):

Quadro 2-I

Critérios de localização em macroescala dos pontos de amostragem para a determinação das concentrações de ozono

Tipo de estação	Objectivos de medição	Representatividade (a)	Critérios macroscópios de localização
Urbana	Protecção da saúde humana — avaliar a exposição da população urbana ao ozono, nos locais onde a densidade populacional e a concentração de ozono são relativamente elevadas e representativas do nível de exposição da população em geral.	Alguns quilómetros quadrados	• Longe da influência de emissões locais, tais como tráfego, estações de serviço, etc.. • Locais arejados, onde possam ser medidas concentrações de ozono homogéneas. • Localizações tais como zonas residenciais e comerciais de cidades, parques (longe de árvores), vias de grandes dimensões ou praças com tráfego reduzido ou nulo, espaços abertos característicos das instalações de educação, desporto ou recreio.
Sub-urbana	Protecção da saúde humana e da vegetação — avaliar a exposição da população e da vegetação na periferia das aglomerações, nos locais onde se observam níveis de ozono mais elevados e nos quais são susceptíveis de estarem directamente ou indirectamente mais expostas.	Algumas dezenas de quilómetros quadrados	• A uma certa distância das áreas de emissão máxima dos precursores de ozono, a sotavento da(s) principal(ais) direcção(ões) do vento durante as condições favoráveis à formação de ozono. • Locais onde a população, as culturas sensíveis e os ecossistemas naturais, existentes na periferia de uma aglomeração, se encontram expostos a níveis elevados de ozono. • Se adequado, algumas estações suburbanas podem situar-se a barlavento das zonas de emissão máxima, de modo a determinar os níveis regionais de fundo de ozono.
Rural	Protecção da saúde humana e da vegetação — avaliar a exposição da população, das culturas e dos ecossistemas naturais às concentrações de ozono à escala sub-regional.	Nível sub-regional (algumas centenas de quilómetros quadrados)	• As estações podem ser instaladas em localidades de pequenas dimensões e/ou áreas que possuam ecossistemas naturais, florestas ou culturas. • Devem ser representativas dos níveis de ozono fora da influência directa de emissões locais, nomeadamente de instalações industriais e infra-estruturas rodoviárias. • Podem situar-se em espaços abertos, à excepção de cumes montanhosos elevados.
Rural de fundo	Protecção da saúde humana e da vegetação — avaliar a exposição das culturas e dos ecossistemas naturais, bem como da população, às concentrações de ozono à escala regional.	Nível regional /nacional /continental (1 000 Km2 a 10 000 Km2)	• Estações localizadas em áreas com baixa densidade populacional, que possuam, nomeadamente, ecossistemas naturais ou florestas com, pelo menos, 20 Km de distancia de zonas urbanas e industriais e afastadas e fora da zona de influência das fontes de emissões locais. • Devem evitar-se as localizações especialmente susceptíveis da ocorrência de fenómenos de inversão próximo do solo, bem como os cumes das montanhas de maior altitude. • Não são recomendáveis as zonas costeiras com ciclos eólicos diurnos locais acentuados.

(a) Os pontos de amostragem devem também, sempre que possível, ser representativos de locais semelhantes que não se encontram na vizinhança imediata.

Fonte: Ponto A do Anexo VIII da Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio; Ponto I do Anexo IV do Decreto-Lei nº 320/2003 de 20 de Dezembro.

2.2.2 Localização em microescala

Devem ser cumpridas, tanto quanto possível, as seguintes orientações:

- o fluxo de ar em torno da entrada da sonda de amostragem (tomada de ar) não deve ser restringido por eventuais obstruções que o possam afectar na proximidade do dispositivo de amostragem (normalmente, a alguns metros de distância de edifícios, varandas, árvores e outros obstáculos e, no mínimo, a 0,5 m do edifício mais próximo, no caso de pontos de amostragem representativos da qualidade do ar na linha de edificação). Quanto à localização dos analisadores de ozono, especificamente, não devem existir obstáculos que afectem a circulação do ar, a uma distância inferior ao dobro da altura do obstáculo relativamente ao plano da sonda, devendo o ar circular livremente em torno desta num ângulo de, pelo menos, 270º;
- em geral, a entrada da sonda deve situar-se a uma altitude do solo compreendida entre 1,5 m e 4 m. Poderá ser necessário, nalguns casos, instalá-la em posições mais elevadas (até cerca de 8 m). A localização em posições mais elevadas pode também ser apropriada se a estação for representativa de uma vasta área, no caso de estações urbanas, em determinadas circunstâncias, bem como nas zonas florestais.
- a entrada da sonda não deve ser posicionada na proximidade imediata de fontes, para evitar a admissão directa de emissões não misturadas com o ar ambiente;
- a exaustão do ar amostrado deve ser posicionada de modo a evitar a recirculação do ar expelido para a entrada da sonda;
- especificamente para o ozono, a sonda de amostragem deve ser colocada ao abrigo de fontes de emissões tais como, chaminés de fornos e de incineradores;
- Para todo os poluentes, as sondas de amostragem orientadas para o tráfego devem distar no mínimo; esta que aumentará em função da intensidade do tráfego.

Localização dos dispositivos de amostragem orientados para o tráfego (não inclui analisadores de ozono):

- em relação a todos os poluentes, os pontos de amostragem devem ser instalados a uma distância mínima de 4 m do centro da faixa de rodagem mais próxima e 25 m da berna dos principais cruzamentos e, no máximo10 m da berma;
- para o benzeno, partículas em suspensão e chumbo, as entradas das sondas devem ser instaladas de modo a que a amostragem seja representativa da qualidade do ar na proximidade da linha de edificação.

Podem, igualmente, ser tidos em consideração os seguintes factores:

Fontes de interferência

Por exemplo, as sondas de amostragem não deverão ser instaladas em zonas onde se verifique a presença de correntes de convecção de ar. Igualmente, dever-se-ão evitar zonas sujeitas a obstruções ao escoamento. Nas estações urbanas é preciso evitar as ruas encaixadas por blocos de edifícios dos dois lados (tipo *canyon*) por serem zonas propícias à acumulação de poluentes.

Para a localização de pontos de amostragem de precipitação, as fontes de emissão locais de dióxido de enxofre ou óxidos de azoto não são muito importantes, mas fontes de poeiras e amónia devem ser evitadas. Na secção 2.5 são mencionadas interferências em relação à topografia dos terrenos.

Segurança das estações

Deve ser salvaguardada a segurança das estações no que respeita a actos de vandalismo.

Segurança da população e dos operadores

Cada Gestor da Qualidade (GQ) deve assegurar a existência, em cada estação, de um manual de procedimentos de segurança (equipamentos, bens e serviços) e que sejam respeitadas as regras de segurança.

Acessibilidade

Os acessos à estação deverão oferecer disponibilidade de utilização permanente, a quem esteja autorizado, em qualquer período do dia ou do ano.

Controlo do acesso

O espaço deverá ter acesso limitado apenas aos técnicos directamente encarregues da amostragem e determinações, ao GQ, às equipas de auditores e aos técnicos de empresas contratadas para manutenção e/ou exploração da estação.

Existência de energia eléctrica e telecomunicações

O local deve ter possibilidade de ligação à rede telefónica para transmissão de dados via telefone, utilizando um *modem*. Quanto à energia eléctrica, a corrente deve ser estabilizada quando for necessário e possuir uma unidade de alimentação ininterrupta (*UPS*).

Visibilidade do local em relação à área envolvente

Por ex., como já foi referido, não devem existir obstáculos nas proximidades da sonda de amostragem.

Oportunidade da colocação concomitante de sondas para a amostragem de outros poluentes

Consoante o tipo de estação e o fim a que se destina.

Requisitos de planeamento

Ver secções 2.3 e 2.4.

Fonte: Ponto C do anexo III da Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio, Secção II do Anexo VIII do Decreto-Lei nº 111/2002 de 16 de Abril e ponto II do Anexo IV do Decreto-Lei nº 320/2003 de 20 de Dezembro.

2.3 Infraestruturas

É necessário dispôr de um pequeno edifício, ou abrigo, para a instalação dos equipamentos de amostragem e monitorização do ar, com fornecimento de energia eléctrica. O espaço, destinado a conter no seu interior equipamentos e unidades de controlo, deve dispôr de climatização adequada (temperatura entre 20ºC e 25ºC), tendo atenção a que os dispositivos de condicionamento de ar devem ser colocados de forma a não influenciar a amostra no local da tomada de ar.

É imprescindível a existência no local, de um extintor de incêndio. Também deverá existir uma câmara frigorífica destinada ao armazenamento das amostras, sempre que se justifique. Para o armazenamento de gases, é necessário dispôr-se de um recinto próprio, arejado, que cumpra as regras de segurança.

2.4 Documentação e reavaliação da selecção dos locais

Os procedimentos de selecção dos locais devem ser devidamente documentados na fase de classificação, com identificação através de coordenadas e utilizando meios como fotografias da área envolvente e um mapa pormenorizado. Os locais devem ser reavaliados periodicamente, com base na actualização dessa documentação, para garantir que os critérios de selecção permanecem válidos. Tal facto implica uma selecção e interpretação adequadas dos dados no contexto dos processos meteorológicos e, no caso de poluentes secundários, como o ozono, dos processos fotoquímicos que afectam as concentrações destes poluentes no local em causa.

Fonte: Ponto D do Anexo III da Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio; Secção III do Anexo VIII do Decreto-Lei nº 111/2002 de 16 de Abril; Ponto III do Anexo III da Directiva 2004/107/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de Dezembro.

Informação de base necessária à escolha da localização dos pontos de amostragem:

Fontes de emissão
Localização e caracterização das fontes poluentes, de preferência organizadas num processo de inventariação de emissões. Para além das fontes industriais, deverá ser recolhida informação sobre as fontes móveis e domésticas.

Densidade populacional
A distribuição da população na zona em questão deverá ser estudada. A caracterização das variações diárias, como as verificadas numa grande cidade, são de grande importância.

Meteorologia
A capacidade da atmosfera para o transporte e dispersão dos poluentes atmosféricos depende de um conjunto de variáveis meteorológicas como sejam a direcção e a velocidade do vento, a estabilidade atmosférica e a altura da camada de mistura. Os dados relativos a gradientes de temperatura e à altura de inversões térmicas, se existentes, podem ser de grande utilidade.

Topografia
As condições micro-meteorológicas são profundamente afectadas por factores da topografia local, tais como vales ou colinas salientes. Terrenos muito acidentados geram normalmente variações importantes na concentração de poluentes (ver secção 2.5).

Dados disponíveis sobre a qualidade do ar
Qualquer observação anterior relativa à qualidade do ar poderá ter bastante importância no processo de dimensionamento da rede.

Ordenamento do território
A informação relativa ao zonamento de actividades e de utilização do solo podem clarificar algumas opções de base na concepção de uma rede.

2.5 Representatividade em relação aos aspectos topográficos segundo os critérios da Rede EMEP (estações rurais)

O local deve ser representativo em relação à exposição às massas de ar. Devem evitar-se vales ou outros locais sujeitos à formação de massas de ar estagnadas sob condições de inversão térmica ou, ainda, topos de montanhas e desfiladeiros. O ideal é um local bem exposto num terreno com ligeiras elevações ou, se não for possível evitar os vales, escolher o lado deste onde a inversão térmica nocturna for menos acentuada. Também não são recomendados locais situados junto à costa com variações diárias acentuadas do regime de ventos devido às brisas marítimas.

Devem também evitar-se locais em que a vegetação funciona como factor de diminuição na concentração dos poluentes pois, por vezes, quando o vento sopra de uma direcção em particular e, por ex., encontra no seu caminho árvores que funcionam como uma barreira, essa massa de ar vai perder muitos dos poluentes que transporta.

Principalmente em estações remotas, a amónia constitui um problema e porque as emissões estão geralmente associadas à criação de gado e actividades agrícolas, deve evitar-se a escolha de um local perto do qual existam estábulos de animais, gado a pastar ou campos fertilizados, que constituam fontes importantes deste poluente.

2.6 Critérios para a determinação do número mínimo de pontos de amostragem

2.6.1 Critérios em relação à concentração dos poluentes benzeno (C_6H_6), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de azoto (NO2), óxidos de azoto (NO_x), partículas em suspensão (PM_{10}, $PM_{2,5}$), chumbo (Pb), Arsénio (As), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni) e Benzo[a]pireno B(a)P no ar ambiente

a) Protecção da saúde humana

Estes critérios aplicam-se às medições fixas destinadas a avaliar o cumprimento dos valores-limite de protecção da saúde humana e dos limiares de alerta em zonas e aglomerações em que a medição fixa constitui a única fonte de informação:

Fontes pontuais
Para avaliar os níveis de poluição na proximidade de fontes pontuais, o número de pontos de amostragem para medições fixas deverá ser calculado tendo em conta as emissões, os padrões mais prováveis de distribuição da poluição no ar ambiente e a potencial exposição da população.

Fontes difusas
Em relação às fontes difusas, o número mínimo de pontos de amostragem para a medição fixa é determinado pela população da zona ou aglomeração, conjugada com a concentração dos poluentes no local (ver Quadro 2-II e Quadro 2-III).

Quadro 2-II
Número mínimo de pontos de amostragem para medição fixa dos poluentes dióxido de enxofre, dióxido de azoto, óxidos de azoto, partículas em suspensão, chumbo, benzeno, monóxido de carbono no ar ambiente, com o objectivo de avaliar o cumprimento dos valores-limite de protecção da saúde humana e dos limiares de alerta em zonas e aglomerações em que a medição fixa constitui a única fonte de informação.

População da zona ou aglomeração (em milhares)	Para concentrações que ultrapassem o limiar superior de avaliação (1)		Para concentrações máximas entre o limiar superior e o limiar inferior de avaliação	
	Poluentes expecto PM	PM (2) (soma de PM_{10} e $PM_{2,5}$)	Poluentes expecto PM	PM (2) (soma de PM_{10} e $PM_{2,5}$)
0 - 249	1	2	1	1
250 - 499	2	3	1	2
500 - 749	2	3	1	2
750 - 999	3	4	1	2
1 000 - 1 499	4	6	2	3
1 500 - 1 999	5	7	2	3
2 000 - 2 749	6	8	3	4
2 750 - 3 749	7	10	3	4
3 750 - 4 749	8	11	3	6
4 750 - 5 999	9	13	4	6
≥ 6 000	10	15	4	7

(1) No que respeita ao NO_2, às PM, ao benzeno e ao CO: incluir, pelo menos, uma estação de medição da poluição urnaba de fundo e uma estação orientada para o tráfego, desde que tal não aumente o número de pontos de amostragem. Para estes, o número total de estações de medição da poluição urbana de fundo e o número de estações orientadas para o tráfego (apresentadas na tabela) não deverão diferir num factor superior a 2. Os pontos de amostragem com excedências do valor limite para PM_{10} nos últimos três anos serão mantidos, salvo se for necessária a deslocalização em virtude de circunstâncias especiais.

(2) Caso as PM_{10} e as $PM_{2,5}$ forem medidas em conformidade com o artigo 8º na mesma estação de medição, contarão como dois pontos de amostragem separados. O número total de pontos de amostragem não deve deferir num factor superior a 2.

Quadro 2-III

Número mínimo de pontos de amostragem para medição fixa dos poluentes arsénio, cádmio, níquel e benzo[a]pireno ar ambiente, com o objectivo de avaliar o cumprimento dos valores-limite de protecção da saúde humana em zonas e aglomerações em que as medições fixas constituem a única fonte de informação.

População da zona ou aglomeração (em milhares de habitantes	Para concentrações máximas que ultrapassem o limiar superior de avalaição (1)		Para concentrações máximas compreendidas entre o limiar superior e o limiar inferior de avalaição	
	As, Cd, Ni	**Benzo[a]pireno**	**As, Cd, Ni**	**Benzo[a]pireno**
0 - 749	1	1	1	1
750 - 1 999	2	2	1	1
2 000 – 3 749	2	3	1	1
3 750 – 4 749	3	4	2	2
4 750 – 5 999	4	5	2	2
≥ 6 000	5	5	2	2

(1) Para o benzo[a]pireno, incluir pelo menos uma estação para os níveis de fundo urbanose igualmente uyma estação em zona afectada pelo tráfego, desde que não aumente o número mínimo de pontos de amostragem.

Independentemente dos níveis de concetração deve ser instalado um ponto de amostraem de fundo por cada 100 000 km^2 para a medição indicativa.

b) Protecção dos ecossistemas e da vegetação

Estes critérios aplicam-se às medições fixas destinadas a avaliar o cumprimento dos valores-limite de protecção dos ecossistemas e da vegetação em zonas que não sejam aglomerações. O número mínimo de pontos de amostragem é determinado com base nas concentrações dos poluentes.

Quadro 2-IV

Número mínimo de pontos de amostragem para medição fixa dos poluentes dióxido de enxofre, dióxido de azoto, óxidos de azoto, partículas em suspensão, chumbo, benzeno, monóxido de carbono no ar ambiente, com o objectivo de avaliar o cumprimento dos valores-limite de protecção dos ecossistemas e da vegetação em zonas que não sejam aglomerações.

Para concentrações máximas que ultrapassem o limite superior de	Para concentrações máximas compreendidas entre o limiar superior e o limiar
1 estação em cada 20 000 Km^2	1 estação em cada 40 000 km^2

Nas ilhas, o número de pontos de amostragem deverá ser calculado tendo em conta os padrões mais prováveis de distribuição da poluição do ar ambiente e a potencial exposição dos ecossistemas e da vegetação.

c) Redução da exposição a $PM_{2,5}$ tendo em vista a protecção da saíde humana

Para este efeito, deverá instalar-se um ponto de amostragem por milhão de habitantes, somados entre as aglomerações e áreas urbanas adjacentes com mais de 100 000 habitantes. Os pontos de amostragem em causa poderão coincidir com os pontos de amostragem referidos no Quadro 2-II.

2.6.2 Critérios em relação à concentração de ozono no ar ambiente

2.6.2.1 Critérios para avaliar o cumprimento dos valores-alvo, dos objectivos a longo prazo e dos limiares de informação e alerta

Quadro 2-V

Número mínimo de pontos de amostragem para medição fixa em contínuo do ozono com o objectivo de avaliar o cumprimento dos valores-alvo, dos objectivos a longo prazo e dos limiares de informação e alerta, caso a medição contínua constitua a única fonte de informações.

<table>
<tr><th>População
(em milhares)</th><th>Aglomerações
(urbanas e suburbanas) [a]</th><th>Outras zonas
(suburbanas e rurais) [a]</th><th>Rurais de fundo</th></tr>
<tr><td>< 250</td><td></td><td>1</td><td rowspan="8">Densidade média:
1 estação/ 50 000 km^2,
em todas as zonas [b]</td></tr>
<tr><td>250 - 499</td><td>1</td><td>2</td></tr>
<tr><td>500 - 999</td><td>2</td><td>2</td></tr>
<tr><td>1000 - 1499</td><td>3</td><td>3</td></tr>
<tr><td>1500 - 1999</td><td>3</td><td>4</td></tr>
<tr><td>2000 - 2749</td><td>4</td><td>5</td></tr>
<tr><td>2750 - 3749</td><td>5</td><td>6</td></tr>
<tr><td>> 3 750</td><td>1 estação adicional
por 2 milhões de habitantes</td><td>1 estação adicional
por 2 milhões de habitantes</td></tr>
</table>

(a) pelo menos uma estação em zonas suburbanas, em que seja susceptível de se observar o maior nível de exposição da população. Nas aglomerações, pelo menos 50% das estações deverão estar localizadas em zonas suburbanas

(b) recomenda-se uma estação por 25 000 km^2 em zonas acidentadas

2.6.2.2 Número mínimo de pontos de amostragem para medições fixas em zonas e aglomerações que cumpram os objectivos a longo prazo

Juntamente com outros métodos de avaliação complementar, tais como a modelização da qualidade do ar e a medição paralela do dióxido de azoto, o número de pontos de amostragem para o ozono deve ser suficiente para analisar as tendências no domínio da poluição pelo ozono e verificar o cumprimento dos objectivos a longo prazo. O número de estações localizadas em aglomerações e outras zonas pode ser reduzido a um terço do número referido no Quadro 2-IV. Quando os dados provenientes das estações de medição fixa forem a única fonte de informação, deverá ser mantida pelo menos uma estação de monitorização. Se, em zonas em que existe uma avaliação suplementar, de tal facto resultar a existência de zonas sem qualquer estação, deve garantir-se a determinação adequada das concentrações de ozono relativamente aos objectivos a longo prazo mediante a coordenação, em termos de número de estações, com as zonas vizinhas. O número de estações rurais periféricas deve ser de 1 por 100 000 km^2.

O Dióxido de Azoto deve ser medido em, pelo menos, 50% dos pontos de amostragem do ozono (Quadro 2-V). As medições devem ser contínuas, excepto para as estações rurais de fundo.

Nota: Toda a documentação relacionada com os critérios de selecção e avaliação dos locais de medição pertencentes às redes de monitorização da qualidade do ar, deverá ser enviada ao organismo da administração central responsável pelo cumprimento da legislação (APA), e dada a conhecer ao GNGQAr.

A documentação referente à rede EMEP, deverá ser enviada ao Instituto de Meteorologia (IM) e ao conhecimento do GNGQAr.

3 Critérios para a localização de estações da EUROAIRNET, segundo o documento: *Criteria for EUROAIRNET. The EEA Air Quality Monitoring and Information Network Technical Report no. 12*

3.1 Introdução

A EUROAIRNET consiste numa rede de estações de monitorização seleccionadas de entre as redes já em funcionamento nos países europeus. Não implica o estabelecimento de novas estações, o que só é recomendado em casos excepcionais. Os seus objectivos diferem dos da rede estabelecida para cumprimento das directivas comunitárias (Rede Regulamentar) nos seguintes pontos:

- a Rede Regulamentar é estabelecida para detectar ultrapassagens (ou valores próximos dos limites), enquanto a rede EUROAIRNET deve dar uma informação representativa da qualidade do ar, o que implica também monitorização em zonas menos poluídas;

- os compostos medidos na Rede Regulamentar são aqueles para os quais a UE impôs valores limite ou valores alvo, enquanto a EUROAIRNET, além destes, mede também outros compostos de interesse;

- a Rede Regulamentar cobre a área da União Europeia e inclui também a Noruega, a Islândia e o Liechtenstein devido ao facto destes países pertencerem à Área Económica Europeia. No entanto a EUROAIRNET pretende cobrir toda a Europa.

Os Estados-membros da União Europeia, procedem à troca de dados da qualidade do ar há mais de 20 anos. Actualmente são seguidos os requisitos da Decisão 1997/101/CE do Conselho, de 27 de Janeiro, também chamada em inglês "Exchange of Information (EoI) Decision". A EoI estabelece, desta forma, um intercâmbio recíproco de informações e de dados provenientes das redes e estações individuais que medem a poluição atmosférica nos diversos Estados-membros.

Apesar de bastante semelhante, à forma de transmissão de dados de qualidade do ar da EUROAIRNET, a EoI apresenta algumas diferenças, as quais irão diferenciar os dois programas significativamente após a rede EUROAIRNET estar totalmente implementada. Essas diferenças são as seguintes:

- a EUROAIRNET cobrirá toda a Europa, enquanto o EoI diz respeito apenas à UE mais o Liechtenstein, Islândia e Noruega;

- a EUROAIRNET também providenciará dados de parâmetros meteorológicos para interpretação de tendências e como dados de base para modelação;

- de acordo com a EoI, os Estados-membros terão de transmitir os dados de um determinado ano até 1 de Outubro do ano seguinte. No disposto para a EUROAIRNET, a informação deverá ser enviada tão cedo quanto possível, dentro de 6 meses;

- a EoI é um procedimento de envio de relatórios de dados e de informação ao público. A EUROAIRNET, uma vez estabelecida, irá também facilitar avaliações da qualidade do ar, produzidas para a Agência Europeia do Ambiente, numa base de monitorização, modelação e avaliação quantitativa da exposição.

3.2 Classificação das estações de monitorização

Os critérios de classificação adoptados pela rede EUROAIRNET seguem, em geral, a classificação da EoI e estão indicados no Quadro I.

Quadro I

Classificação das estações de monitorização.

Tipo de estação	Tipo de zona	Caracterização da zona
• Tráfego	• Urbana	• Residencial
• Industrial	• Suburbana	• Comercial
• De fundo	• Rural	• Industrial
		• Agrícola
		• Natural
		• Residencial / Comercial
		• Comercial / Industrial
		• Industrial / Residencial/
		• Residencial / Comercial / Industrial
		• Agrícola / Natural

3.2.1 Estações orientadas para o tráfego

As estações orientadas para o tráfego são caracterizadas com base no tipo de via e volume de tráfego (Quadro II), sendo esta a informação também requerida pela EoI.

Quadro II

Caracterização das estações de tráfego.

Tipo de estação	Tipo de via	Volume de tráfego
• Tráfego	• via larga	• < 2 000 veículos por dia
	• via estreita	• 2 000 - 10 000 veículos por dia
	• rua do tipo "canyon"	
	• estrada	• >10 000 veículos por dia
	• outros (cruzamentos, paragens de autocarro, praças de táxis, semáforos, parques de estacionamento, etc)	

3.2.2 Estações industriais

Em relação às estações do tipo industrial, não estão definidos critérios de classificação.

Por vezes, a EUROAIRNET tem necessidade de informação específica adicional, de forma a poder comparar os níveis de poluição entre cidades, países e diferentes ambientes. Desta forma, além da exactidão com que se dá a informação acerca do volume e velocidade de tráfego, pode ser ainda posteriormente pedido a cada país, a distância à berma e a velocidade média diária dos veículos (p.ex., ± 1 m e ± 5 km/hora de velocidade média diária, respectivamente).

3.2.3 Estações de fundo

As estações de fundo estão subdivididas em estações urbanas, suburbanas e rurais.

Quadro 3-I

Classificação das estações de fundo.

Estação de Fundo	Urbana	
	Suburbana	
	Rural	Remota
		Regional
		Fundo perto da cidade

As estações urbanas e suburbanas estão situadas dentro de áreas/aglomerações urbanas.

As estações rurais tanto podem estar localizadas relativamente perto das fontes de emissão como bastante longe destas. Sendo assim, é importante a classificação adicional dessas estações, de maneira a poderem ser feitas comparações entre elas:

- as estações remotas estão localizadas em áreas rurais/naturais, a uma distância mínima de 50 km às áreas edificadas e outras fontes importantes de poluição.
- as estações regionais estão localizadas em áreas rurais/agrícolas a uma distância de 10-50 km das áreas edificadas e outras fontes importantes de poluição.
- as estações de fundo perto da cidade situam-se em zonas rurais/agrícolas a uma distância de 3-10 km das áreas edificadas e outras fontes importantes de poluição.

A razão para a subclasse "estação de fundo perto da cidade" reside em fazer uma separação entre estações que são influenciadas por grandes aglomerações que se encontram perto e as estações regionais mais influenciadas pelo transporte através dos ventos (transporte de longa distância), sem discernimento da influência de uma fonte singular.

3.2.3.1 Estações urbanas/suburbanas de fundo

São estações usadas para monitorizar os níveis de poluição "média" do ar em áreas urbanas (concentração urbana de fundo) resultante do transporte de poluentes atmosféricos com origem fora da área urbana e das emissões da cidade. As estações não são, no entanto, directamente influenciadas por fontes de emissões dominantes como tráfego ou indústria.

3.2.3.2 Estações rurais remotas

São estações que se utilizam para monitorizar os níveis de poluição de fundo resultantes de fontes naturais (concentração natural de fundo) e do transporte de longo curso dos poluentes atmosféricos. São exemplo destas estações as usadas na rede EMEP. Estas estão localizadas bastante longe das fontes de emissão. O EMEP definiu as distâncias mínimas às fontes de emissão no seu Plano de Garantia da Qualidade. A EUROAIRNET propôs a adopção desses critérios para a classificação das estações, com algumas alterações: fez a distinção entre estações remotas e regionais e aumentou a distância mínima aos aquecimentos domésticos e tráfego, relativamente aos requisitos do EMEP.

3.2.3.3 Estações rurais regionais

As estações regionais ou "rurais de fundo" são utilizadas para monitorizar os níveis de poluição resultantes do transporte de longa distância dos poluentes atmosféricos e de emissões na região na qual a estação está localizada. Os requisitos de distância às fontes de emissão mais importantes são menos restritos que os estabelecidos para as estações remotas. Estas estações podem estar localizadas em áreas agrícolas.

3.2.3.4 Estações rurais de fundo perto da cidade

São estações utilizadas para monitorizar os níveis de poluição atmosférica "regional de fundo", resultante do transporte de longa distância dos poluentes atmosféricos e de emissões na região na qual está instalada a estação. Os requisitos de distância às fontes de emissão importantes são menos restritos que os das estações regionais. As estações são localizadas fora das cidades em áreas com muitas cidades/comunidades perto umas das outras.

Quadro 3-II

Distâncias mínimas às fontes de emissão, das estações de fundo de acordo com os critérios da rede EUROAIRNET.

Subclasses de Estações de Fundo	Tipo de fonte de emissão	Distância	Comentários
Urbanas e Suburbanas	Tráfego	> 50 m	Até 2500 veículos por dia num raio de 50 m
	Fontes pontuais industriais	-	Análise efectuada por peritos, dependendo das características de emissão e direcção dos ventos predominantes. A influência directa deve ser evitada
	Aquecimento doméstico de pequena escala usando carvão, fuel ou lenha como combustíveis; pequenas caldeiras.	> 50 m	Deve ser evitado o máximo possível
Remotas	Grandes fontes de poluição (cidades, centrais eléctricas, auto-estradas)	> 50 km	Depende da direcção dos ventos predominantes
	Aquecimento doméstico de pequena escala usando carvão, fuel ou lenha como combustíveis;	> 500 m	No máximo uma fonte de emissão, à distância mínima
	Pequenas estradas	> 500 m	Até 50 veículos por dia
	Grandes estradas	> 2 km	Até 500 veículos por dia
	Aplicação de adubos, estábulos	> 2 km	Depende do número de animais e área de campos fertilizados ou pastagens, para compostos relacionados com a amónia.
	Pastagens fertilizadas para animais domésticos	> 500 m	Depende do número de animais e área de campos fertilizados ou pastagens para, compostos relacionados com a amónia
Regionais	Grandes fontes de poluição (cidades, centrais eléctricas, auto-estradas)	10 - 50 km	
	Aquecimento doméstico de pequena escala com fuel ou lenha como combustíveis	> 100 m	No máximo uma fonte de emissão, à distância mínima
	Pequenas estradas	> 100 m	Até 50 veículos por dia
	Grandes estradas	> 500 m	Até 500 veículos por dia
Fundo perto das cidades	Grandes fontes de poluição (cidades, centrais eléctricas, auto- estradas)	3 - 10 km	
	Aquecimento doméstico de pequena escala com fuel ou lenha como combustíveis	> 100 m	No máximo uma fonte de emissão, à distância mínima
	Pequenas estradas	100 - 500 m	Até 50 veículos por dia
	Grandes estradas	> 500 m	Até 500 veículos por dia

NOTA: as distâncias a negrito traduzem o estreitamento dos requisitos definidos pela rede EUROAIRNET em relação à rede EMEP, para as estações remotas.

3.3 Critérios para a selecção de áreas e locais das estações de monitorização a incluir na rede EUROAIRNET

Os critérios de selecção devem estar relacionados com:

- distribuição espacial de populações, materiais e ecossistemas;
- grau de intensidade das situações de exposição, no espaço e no tempo.

A distribuição espacial da exposição é diferente para cada composto e para cada alvo de risco (pessoas, materiais, ecossistemas).

3.3.1 Selecção de áreas e locais tendo em conta a exposição da população

Existem diferenças na qualidade do ar entre países devido aos diferentes níveis de desenvolvimento económico, técnico e a diferentes fontes de poluição. Diferenças essas que também se podem encontrar dentro de um mesmo país, embora em menor escala. Dentro de cada região as próprias cidades têm diferentes níveis de poluição devido a diferenças, por ordem decrescente de importância, nas condições de dispersão, composição na fonte e tamanho. Nas zonas rurais, os níveis de poluição também variam espacialmente, dependendo das fontes de emissão nas cidades, de grandes centrais eléctricas e complexos industriais e do tráfego regional na área, a distâncias de 100 a 500 km.

A EUROAIRNET deverá cobrir todos estes diferentes tipos de áreas de maneira a que toda a população esteja representada. Pode-se desta forma considerar, três tipos de locais de exposição da população: cidades, áreas rurais e áreas industriais situadas fora das cidades.

3.3.1.1 Exposição nas cidades

Todas as grandes cidades, com mais de meio milhão de habitantes, e capitais nacionais, devem ser seleccionadas para a rede EUROAIRNET. Para as cidades mais pequenas, deve-se escolher um subconjunto.

Ao seleccionarem-se as cidades, devem ser consideradas as fontes industriais com um contributo significativo na poluição do ar. Dentro de cada classe de densidade populacional devem estar representadas cidades com baixo, médio e alto grau de industrialização.

Nas cidades seleccionadas, todas as estações de monitorização devem fazer parte da EUROAIRNET de modo a se obter a melhor base possível para se estimar a exposição da população. É particularmente importante uma boa distribuição espacial das estações urbanas de fundo.

3.3.1.2 Exposição nas áreas rurais

Em áreas rurais, que neste caso significam áreas fora das cidades com menos de 50 000 habitantes, na monitorização do ar para efeitos de saúde, deve dar-se ênfase aos poluentes secundários tais como o ozono, ao PM_{10} e $PM_{2,5}$.

Cada país deve identificar áreas cuja densidade populacional seja superior a um determinado valor. Muitas dessas áreas devem ser monitorizadas de maneira a que uma parte substancial da população rural seja coberta pela rede de monitorização. Deve-se ter também em atenção, a área de representatividade da estação baseada no conhecimento da variação espacial do poluente em questão.

3.3.1.3 Exposição nas áreas industriais fora das cidades

Estas áreas devem ser seleccionadas, em zonas povoadas, onde as indústrias provoquem níveis de poluição aproximadamente iguais aos das cidades de médias dimensões ou que se aproximem dos valores guia propostos pela OMS ou valores limite propostos pela UE.

Quadro 3-III

Resumo dos critérios de selecção de áreas e locais das estações de monitorização, tendo em conta a exposição da população.

Tipo de área	**Critérios de selecção**	
	Selecção de áreas	**Selecção de estações**
Cidades	• Todas as cidades com mais de 500 mil habitantes. • Pelo menos 25% das cidades com uma população compreendida entre 250 mil e 500 mil habitantes. • Pelo menos 10% das cidades com uma população compreendida entre 50 mil e 250 mil habitantes.	• Nas cidades seleccionadas todas as estações devem estar incluídas na rede EUROAIRNET.
Áreas rurais	• Áreas situadas fora das cidades, com menos de 50 mil habitantes e com uma densidade populacional superior a um determinado valor a definir por cada país. • Cada país define se deve escolher ainda outros zonas, consoante as necessidades, para se conseguir representatividade de acordo com a variação espacial do poluente em questão.	• É muito importante escolher estações nas quais se faça a monitorização de poluentes secundários como o ozono e PM_{10} e $PM_{2,5}$.
Áreas industriais fora das cidades	• Áreas onde os níveis de poluição provocados pelas fontes industriais se aproximem dos que se verificam nas cidades de dimensões médias ou dos valores guia de qualidade do ar indicados pela OMS, ou dos novos valores limite propostos pela UE (CEC, 1997).	• São seleccionadas todas as estações existentes nessas áreas.

3.3.2 Selecção de áreas e locais tendo em conta a exposição dos materiais

A maioria da exposição dos materiais está relacionada com as actividades humanas, sendo as áreas industriais e urbanas as que representam a maior parte e os custos mais elevados de danificação de materiais. Em áreas rurais os custos são muito menores existindo, no entanto, também nestas zonas, monumentos e edifícios valiosos e de prestígio.

A selecção dos locais de monitorização deve ter em atenção a diversidade de técnicas e materiais utilizados na construção dos edifícios, que diferem de país para país e em países maiores dentro do mesmo país, de maneira a se terem locais representativos em cada área.

Nas zonas urbanas a deterioração dos materiais é afectada pelos níveis de poluição observados. Podem ser escolhidos três locais representando o mais alto nível de poluição urbana de fundo (geralmente perto do centro da cidade), um nível médio de fundo e um *hot-spot* de tráfego.

Nas zonas industriais podem ser seleccionados dois locais representando um nível médio e um nível mais elevado de poluição.

A deterioração dos materiais é também afectada pelas condições climáticas. Por essa razão, os locais devem ser seleccionados de modo a representarem as diferentes condições climáticas do país.

Quadro 3-IV
Resumo dos critérios de selecção de áreas e locais de instalação das estações de monitorização, tendo em conta a exposição dos materiais.

Tipo de área	**Critérios de selecção**	
	Selecção de áreas	**Selecção de estações**
Zonas urbanas (>50 mil habitantes)	• Devem ser escolhidas pelo menos 10% das cidades.	Devem escolher-se três estações em cada área, representando: • níveis de poluição de fundo mais elevados. • níveis de poluição de fundo médios em relação à cidade. • uma estação orientada para o tráfego ("hot -spot").
Zonas industriais	• Devem ser escolhidas pelo menos 5% das áreas.	Devem escolher-se duas estações em cada área, representando: • níveis de poluição elevados; • níveis de poluição médios.
Zonas rurais	• As áreas devem ser seleccionadas de forma a serem representativas das diferentes condições climáticas.	• Deve haver uma estação por cada diferente área climática do país.

3.3.3 Selecção de áreas e locais tendo em conta a exposição dos ecossistemas

Cada país deve desenvolver o seu plano de monitorização da qualidade do ar e de deposição, que seja representativo da exposição dos ecossistemas à poluição atmosférica.

Os ecossistemas e os factores naturais que os influenciam (como, p.ex., a atmosfera, o solo, a água) variam grandemente de região para região na Europa, e também de região para região no mesmo país. Uma vez que também as concentrações da poluição atmosférica e da deposição variam grandemente, é necessário um programa de monitorização que cubra uma grande selecção de ecossistemas, ou seja regiões e áreas dentro das regiões.

Com este objectivo, dever-se-ão conjugar estações de outros programas europeus de monitorização. Sendo assim, na primeira fase de implementação da rede EUROAIRNET, devem ser incluídas:

- as estações do EMEP;
- estações rurais de medição do ozono representativas da exposição de florestas e de campos de cultivo;
- outras estações rurais que monitorizam compostos de enxofre e azoto no ar ambiente e na precipitação e os precursores do ozono (NO_x e VOCs).

4 Valores-limite da Directiva 2008/50/CE

De acordo com a Directiva relativa à Qualidade do Ar Ambiente 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio de 2008, descrevem-se as definições relativas ao conceito de dose estabelecidas no artigo nº2;

Valor-limite: um nível fixado com base em conhecimentos científicos com o intuito de evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos da saúde humana e no ambiente na sua globalidade, a atingir num prazo determinado e que, quando atingido, não deve ser excedido;

Nível crítico: um nível fixado com base em conhecimentos científicos, acima do qual podem verificar-se efeitos nocivos directos em receptores como árvores, outras plantas ou ecossistemas naturais, mas não os seres humanos;

Margem de tolerância: a percentagem do valor-limite em que este valor pode ser excedido nas condições fixadas na presente Directiva;

Valor-alvo: um nível fixado com o intuito de evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos na saúde humana e no ambiente na sua globalidade, a atingir, na medida do possível, num determinado prazo;

Limiar de alerta: um nível acima do qual uma exposição de curta duração a carreta riscos para a saúde humana da população em geral e que requer, uma vez atingido, a adopção de medidas imediatas pelos Estados-Membros;

Limiar de informação: um nível acima do qual uma exposição de curta duração acarreta riscos para a saúde de grupos particularmente vulneráveis da população e que requer de imediato de informações adequadas;

Limiar de avaliação superior: um nível abaixo do qual a qualidade do ar ambiente pode ser avaliada utilizando uma combinação de medições fixas e de técnicas de modelização e/ou medições indicativas;

Limiar de avaliação inferior: um nível abaixo do qual a qualidade do ar ambiente pode ser avaliada apenas através de técnicas de modelização ou de estimativa objectiva;

Objectivo a longo prazo: um nível a longo prazo, excepto quando tal não seja exequível através das medidas proporcionadas, com o intuito de assegurar uma protecção efectiva da saúde humana e do ambiente.

Estes conceitos são aplicados, para os diversos poluentes nos quadros seguidamente apresentados.

4.1 Valores-Alvo e Objectivos a Longo Prazo para o Ozono

4.1.1 Valores alvo

1. Definições

AOT40 (expresso em (µg/m^3)·hora) designa a soma da diferença entre as concentrações horárias superiores a 80 µg/m^3 (= 40 partes por bilião) e o valor 80 µg/m^3 num determinado período, utilizando apenas os valores horários medidos diariamente entre as 08:00 horas e as 20:00 horas Tempo da Europa Central (TEC).

2. Critérios

Na recolha de dados, bem como no cálculo dos parâmetros estatísticos, devem utilizar-se os seguintes critérios de validação:

Quadro 4-I

Critérios de validação para recolha de dados e cálculo de parâmetros estatísticos para o ozono.

Parâmetro	Proporção de dados válidos exigida
Valores horários	75 % (45 minutos)
Valores por períodos de 8 horas	75 % dos valores (6 horas)
Média horária máxima diária correspondente a um período de 8 horas	75 % das médias horárias correspondentes a períodos de 8 horas (18 médias de 8 horas/dia)
AOT40	90 % dos valores horários no período definido para o cálculo do valor AOT40 (1)
Média anual	75 % dos valores horários no Verão (Abril a Setembro) e 75 % no Inverno (Janeiro a Março e Outubro a Dezembro), separadamente
Número de excedências e de valores máximos por mês	90 % dos valores médios máximos diários correspondentes a períodos de 8 horas (27 valores diários/mês) 90 % dos valores horários entre as 8:00 horas e as 20:00 horas TEC
Número de excedências e de valores máximos por ano	Cinco meses em seis, no Verão (Abril a Setembro)

(1) Nos casos em que não se encontrarem disponíveis todos os dados possíveis de medir, deve utilizar-se o seguinte factor para o cálculo dos valores AOT40:

$$AOT40_{estimado} = AOT40_{medido} \times \frac{número\ total\ de\ horas\ possível^{(*)}}{Número\ de\ valores\ horários\ medidos}$$

(*) Número de horas do período de definição do parâmetro AOT40 (8:00 h às 20:00 h TEC de 1 de Maio a 31 de Julho, para protecção da vegetação, e de 1 de Abril a 30 de Setembro, para protecção das florestas).

Quadro 4-II

Valores-alvo para o ozono relativamente á protecção da saúde humana e da vegetação.

Objectivo	**Período de referência**	**Valor alvo**	**Data limite para a observância do valor alvo[(1)]**
Protecção da saúde humana	Média máxima diária por períodos de 8 horas [(2)]	120 µg/m^3, a não exceder mais de 25 dias, em média, por ano civil, num período de três anos [(3)]	1.1.2010
Protecção da vegetação	Maio a Julho	AOT40 (calculada com base nos valores horários) 18 000 µg/m^3.h em média, num período de cinco anos [(3)]	1.1.2010

[(1)] O cumprimento dos valores alvo será avaliado a partir desta data. Assim, 2010 será o primeiro ano cujos dados serão utilizados para a avaliação da conformidade nos 3 ou 5 anos seguintes, consoante o caso.

[(2)] O valor máximo da concentração média diária de período de 8 horas é seleccionado com base nas médias obtidas por períodos de 8 horas, calculadas a partir dos dados horários e actualizados de hora a hora. Cada média por período de 8 horas calculada desta forma é atribuída ao dia em que termina; desta forma, o primeiro período de cálculo de um dia tem início às 17:00 horas do dia anterior e termina à 01:00 hora do dia em causa; o último período de cálculo de um dia tem início às 16:00 horas e termina às 24:00 horas do mesmo dia.

[(3)] Se não for possível determinar as médias de períodos de três ou cinco anos com base num conjunto completo e consecutivo de dados anuais, os dados anuais mínimos necessários à verificação da observância dos valores alvo são os seguintes:
— valor alvo para a protecção da saúde humana: dados válidos respeitantes a um ano;
— valor alvo para a protecção da vegetação: dados válidos respeitantes a três anos.

Quadro 4-III

Objectivos a longo prazo para o ozono relativamente á protecção da saúde humana e da vegetação.

Objectivo	**Período de referência**	**Objectivo de longo prazo**	**Data limite para a observância do objectivo de longo prazo**
Protecção da saúde humana	Média máxima diária correspondente a períodos de 8 horas, por ano civil	120 µg/m^3	Não definida
Protecção da vegetação	Maio a Julho	AOT40 (calculado com base nos valores horários) 6 000 µg/m^3. h	Não definida

4.2 Valores-Limite para a Protecção da Saúde Humana

Quadro 4-IV

Valores-limite dos diversos poluentes para a protecção da protecção da saúde humana.

Período de referência	**Valor limite**	**Margem de tolerância**	**Data limite para a observância do valor limite**
Dióxido de enxofre			
1 hora	350 µg/m^3, a não exceder mais de 24 vezes por ano civil	150 µg/m^3 (43 %)	- (1)
1 dia	125 µg/m^3, a não exceder mais de 3 vezes por ano civil	Nenhuma	- (1)
Dióxido de azoto			
1 hora	200 µg/m^3, a não exceder mais de 18 vezes por ano civil	50 % em 19 de Julho de 1999, a reduzir em 1 de Janeiro de 2001 e em cada período de 12 meses subsequente numa percentagem anual idêntica, até atingir 0 % em 1 de Janeiro de 2010	1 de Janeiro de 2010
Ano civil	40 µg/m^3	50 % em 19 de Julho de 1999, a reduzir em 1 de Janeiro de 2001 e em cada período de 12 meses subsequente numa percentagem anual idêntica, até atingir 0 % em 1 de Janeiro de 2010	1 de Janeiro de 2010
Período de referência	Valor limite	Margem de tolerância	Data limite para a observância do valor limite
Benzeno			
Ano civil	5 µg/m^3	(5 µg/m^3) 100 % em 13 de Dezembro de 2000, a reduzir em 1 de Janeiro de 2006 e em cada período de 12 meses subsequentes em 1 µg/m^3, até atingir 0 % em 1 de Janeiro de 2010	1 de Janeiro de 2010
Monóxido de carbono			
Média por período de 8 horas(2) máxima diária	10 mg/m^3	60 %	- (1)

Período de referência	Valor limite	Margem de tolerância	Data limite para a observância do valor limite
Chumbo			
Ano civil	0,5 µg/m^3 [(3)]	100 %	- [(3)]
PM$_{10}$			
1 dia	50 µg/m^3, a não exceder mais de 35 vezes por ano civil	50 %	- [(1)]
Ano civil	40 µg/m^3	20 %	- [(1)]

[(1)] Já em vigor desde 1 de Janeiro de 2005.

[(2)] A concentração média diária por período de 8 horas é seleccionada com base nas médias obtidas por períodos de 8 horas, calculadas a partir dos dados horários e actualizadas de hora a hora. Cada média por período de 8 horas calculada desta forma é atribuída ao dia em que termina; desta forma, o primeiro período de cálculo de um dia tem início às 17:00 horas do dia anterior e termina à 01:00 hora do dia em causa; o último período de cálculo de um dia tem início às 16:00 horas e termina às 24:00 horas do mesmo dia.

[(3)] Já em vigor desde 1 de Janeiro de 2005. Valor limite a atingir apenas em 1 de Janeiro de 2010 na vizinhança imediata das fontes industriais específicas situadas em locais contaminados por décadas de actividades industriais. Nesses casos, o valor limite até 1 de Janeiro de 2010 é 1,0 µg/m^3. A área em que se aplicam os limites mais elevados não se deve alargar a mais de 1 000 m dessas fontes específicas.

4.3 Limiares de Informação e Alerta

Limiares de alerta para poluentes distintos do ozono

A medir em três horas consecutivas, em localizações representativas da qualidade do ar numa área mínima de 100 km^2 ou na totalidade de uma zona ou aglomeração, consoante o que for menor.

Quadro 4-V

Limiares de alerta para poluentes distintos do ozono.

Poluente	Limiar de alerta
Dióxido de enxofre	500 $\mu g/m^3$
Dióxido de azoto	400 $\mu g/m^3$

Limiares de informação e alerta para o ozono

Quadro 4-VI

Limiares de informação e alerta para o ozono.

Objectivo	Período de referência	Limiar
Informação	1 hora	180 $\mu g/m^3$
Alerta	1 hora[(1)]	240 $\mu g/m^3$

([1]) Para a aplicação do artigo 25º, a excedência do limiar deve ser medida ou estimada relativamente a três horas consecutivas.

4.4 Níveis Críticos para a Protecção da Vegetação

Quadro 4-VII

Níveis Críticos para a protecção da vegetação para poluentes distintos do ozono.

Período de referência	Nível crítico	Margem de tolerância
Dióxido de enxofre		
Ano civil e Inverno (1 de Outubro a 31 de Março)	20 µg/m^3	Nenhuma
Óxidos de azoto		
Ano civil	30 µg/m^3 NO_x	Nenhuma

4.5 Objectivo Nacional de Redução da Exposição, Objectivo – Alvo e Valor Limite para $PM_{2,5}$

Indicador da exposição média

O indicador da exposição média (IEM), expresso em µg/m³, deve basear-se em medições em localizações urbanas de fundo em zonas e aglomerações de todo o território nacional. O indicador deve ser avaliado anualmente como uma concentração média deslizante tri-anual de todos os pontos de amostragem estabelecidos nos termos da Parte B do Anexo VI. O IEM para o ano de referência de 2010 deve consistir na concentração média dos anos de 2008, 2009 e 2010.

O IEM para o ano de 2020 corresponde à concentração média de três anos civis, determinada em relação a todos os pontos de amostragem a que se refere o parágrafo anterior, para os anos de 2018, 2019 e 2020. O IEM é utilizado para verificar se o objectivo nacional de redução da exposição foi cumprido.

O IEM para o ano de 2015 corresponde à concentração média de três anos civis, determinada em relação a todos esses pontos de amostragem, para os anos de 2013, 2014 e 2015. O IEM é utilizado para verificar se o limite de concentração para a exposição humana foi cumprido.

Objectivo nacional de redução de exposição

Quadro 4-VIII

Objectivo nacional de redução de exposição para $PM_{2,5}$.

Objectivo de redução de exposição relativo ao IEM em 2010		**Ano para a consecução do objectivo de redução de exposição**
Concentrações iniciais em µg/m³	**Objectivo de redução em %**	
< 8,5= 8,5	0 %	2020
> 8,5 – < 13	10 %	
= 13 – < 18	15 %	
= 18 – < 22	20 %	
≥ 22	Todas as medidas adequadas para alcançar o objectivo de 18 µg/m³	

Se, para o ano de referência, o IEM não exceder 8,5 µg/m³, o objectivo de redução de exposição será igual a zero. O objectivo de redução será também zero nos casos em que o IEM atingir o nível de 8,5 µg/m³ em qualquer momento do período entre 2010 e 2020 e permanecer a esse nível ou abaixo do mesmo.

Limite de concentração de exposição

Quadro 4-IX

Limite de concentração de exposição para $PM_{2,5}$.

Limite de concentrações de exposição	Ano de cumprimento do valor referente à obrigação
20 µg/m³	2015

Valor alvo

Quadro 4-X

Valor alvo para $PM_{2,5}$.

Período de referência	Valor alvo	Data limite para a observância do valor alvo
Ano civil	25 µg/m³	1 de Janeiro de 2010

Valor limite

Quadro 4-XI

Valor limite para $PM_{2,5}$.

Período de referência	Valor limite	Margem de tolerância	Data-limite para a observância do valor limite
Fase 1			
Ano civil	25 µg/m³	20 % até 11 de Junho de 2008, a reduzir no dia 1 de Janeiro seguinte e em cada período de 12 meses subsequentes numa percentagem anual idêntica, até atingir 0 % em 1 de Janeiro de 2015	1 de Janeiro de 2015
Fase 2 (1)			
Ano civil	20 µg/m³		1 de Janeiro de 2020

(1) Fase 2 – Valor limite indicativo a rever pela Comissão em 2013 à luz de novas informações sobre os efeitos na saúde e ambiente, a viabilidade técnica e a experiência obtida com o valor alvo.

4.6 Valores Alvo para o Arsénio, Cádmio, Níquel e Benzo(a)pireno

Quadro 4-XII

Valores alvo para os diferentes metais.

Poluente	**Valores alvo** ([1])
Arsénio	6 ng/m^3
Cádmio	5 ng/m^3
Níquel	20 ng/m^3
Benzo(a)pireno	1 ng/m^3

([1]) Para o teor total na fracção de PM_{10} calculada como média durante um ano civil.

4.7 Determinação dos Requisitos de Avaliação das Concentrações de Arsénio, Cádmio, Níquel e Benzo(a)pireno no Ar Ambiente numa Zona de Aglomeração

Limiares de avaliação superiores e inferiores

Quadro 4-XIII

Limiares de avaliação superiores e inferiores para os diferentes metais.

	Arsénio	**Cádmio**	**Níquel**	**B(a)P**
Limiar superior de avaliação em percentagem do valor-alvo	60 % (3,6 ng/m^3)	60 % (3 ng/m^3)	70 % (14 ng/m^3)	60 % (0,6 ng/m^3)
Limiar inferior de avaliação em percentagem do valor-alvo	40 % (2,4 ng/m^3)	40 % (2 ng/m^3)	50 % (10 ng/m^3)	40 % (0,4 ng/m^3)

Determinação das superações dos limiares superiores e inferiores de avaliação

As superações dos limiares superiores e inferiores de avaliação devem ser determinadas tomando como base as concentrações dos cinco anos anteriores, quando se disponha de dados suficientes. Um limiar de avaliação será considerado superado quando se tenha verificado durante pelo menos três desses cinco anos civis.

Quando estiverem disponíveis dados relativos a menos de cinco anos, os Estados-Membros podem combinar as campanhas de medição de curta duração durante o período do ano e nos lugares onde previsivelmente se alcançam os níveis de poluição mais altos, com os resultados obtidos a partir da informação procedente da modelização e inventários de emissões, a fim de determinar a superação dos limiares superiores e inferiores de avaliação.

5 Métodos de amostragem

5.1 Amostragem da precipitação

5.1.1 Introdução

O objectivo da amostragem e análise química da precipitação é quantificar com exactidão a sua composição química.

Em relação com a determinação de fluxos transfronteira e de deposição de poluentes atmosféricos, as concentrações de sulfatos, amónia e nitratos na precipitação são particularmente importantes. No entanto, a determinação de um ou mais constituintes dos sais marinhos (*Na, Cl, Mg*) é igualmente necessária, de modo a determinar-se a fracção da concentração de sulfatos que é devida aos aerossóis de origem marinha.

Por último, o pH e a condutividade devem ser determinados de modo a fornecer uma indicação da composição total das amostras e verificar a consistência das análises químicas.

As amostras de precipitação húmida, recolhidas pelo colector automático de precipitação com separação da precipitação seca e húmida, deveram ser enviadas para a análise de metais e de compostos orgânicos relevantes.

5.1.2 Princípio

A amostra da precipitação é recolhida num colector com uma abertura horizontal definida. O colector deve fornecer uma medida correcta da quantidade de precipitação diária e ser construído num material que não altere a composição química da amostra. As concentrações aniónica e catiónica são determinadas por análise química.

5.1.3 Requisitos do local

O local da amostragem de precipitação deve ser escolhido de forma a ser representativo da composição química da precipitação de uma vasta área em seu redor. Com este propósito estabeleceram-se os seguintes requisitos:

1. A quantidade de precipitação anual medida no local de amostragem não deve diferir marcadamente das medições obtidas em locais de medição adjacentes e a quantidade diária de precipitação deve igualmente estar correlacionada com a quantidade obtida em locais adjacentes;
2. A localização do colector de precipitação deve estar de acordo com os requisitos da Organização Meteorológica Mundial (World Meteorological Organization, WMO). Segundo este organismo, não devem existir obstáculos, tais como árvores ou edifícios, num ângulo superior a 30º em redor do colector e devem ser evitados precipícios ou outros factores topográficos que levem à diminuição ou ao aumento dos valores obtidos em relação aos reais. O colector não deve estar exposto a ventos fortes e deve ter-se em consideração as direcções dos ventos predominantes no local;
3. Deve ter-se especial atenção à contaminação por partículas do solo junto ao colector. Desta forma, deve-se evitar, num raio de *100 m a 1 km*, a vizinhança de estradas de terra batida ou campos agrícolas. Outras fontes de contaminação, tais como chaminés, deverão ser igualmente evitadas. Por outro lado, há que ter o cuidado de colocar o amostrador a uma altura entre *1,5* e *2 m*.

Consoante os colectores, pode ser necessário o fornecimento de electricidade para as operações de amostragem da precipitação, sendo ainda necessário um pequeno espaço que permita armazenar as amostras, equipamento e documentos. Este deve estar equipado com um frigorífico para a armazenagem no frio das amostras recolhidas.

5.1.4 Equipamento de amostragem

O princípio de construção dos amostradores de precipitação é relativamente simples. No entanto, é preciso ter em atenção que o diâmetro do colector deve permitir obter amostras em quantidade suficiente. Na prática um diâmetro de 20 cm é suficiente. Se, se utilizar um funil este deve ter uma secção vertical de pelo menos 5 cm de altura. Na constituição dos colectores, todos os materiais que possam entrar em contacto com a amostra deverão ser quimicamente inertes. Polietileno, tetrafluoretileno e tetrafluoretileno-fluorado são geralmente recomendados devido às suas excelentes propriedades químicas.

Existem vários tipos de colectores de precipitação disponíveis no comércio especializado. Na aquisição do equipamento deve ter-se em atenção os resultados pretendidos assim como as condições do local de amostragem.

O equipamento básico de recolha de amostras de precipitação, designado por "colector manual de precipitação" consiste num funil e num vaso receptor, tal como está ilustrado na Figura 5-2. No entanto, também se encontram disponíveis no mercado, amostradores automáticos (Figura 5-1). Estes dispõem de uma tampa automática, de forma a que se encontre protegido durante os períodos de tempo seco (evitando a sedimentação), que abre após activação de um sensor de precipitação. O sensor de precipitação é normalmente baseado na medição da condutividade eléctrica entre dois eléctrodos numa superfície não condutora adequada. O sensor é aquecido electricamente a uma temperatura de 1 a 2 ºC acima da temperatura ambiente pelo que o filme de água que se forma sobre ele evaporar-se-á quando ocorrer precipitação. A sensibilidade do sensor é importante. Uma precipitação da ordem de 0,05 mm/h deve ser suficiente para activar o mecanismo automático de abertura da tampa do amostrador.

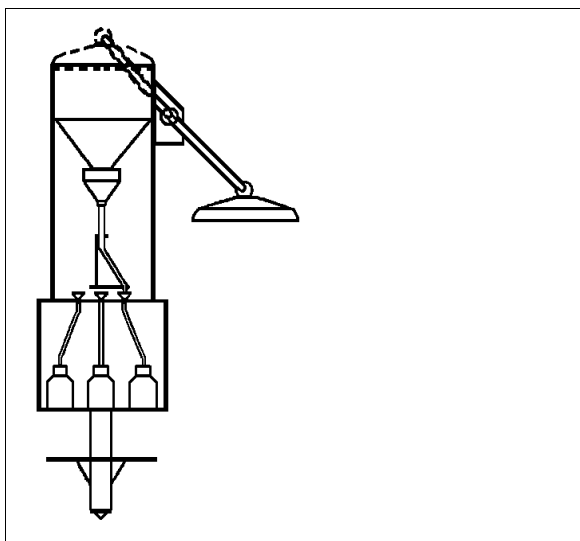



Figura 5-1 Colector automático de precipitação, tipo PR 1410 (adaptado do Manual de Métodos de Amostragem e Análise Química do EMEP).

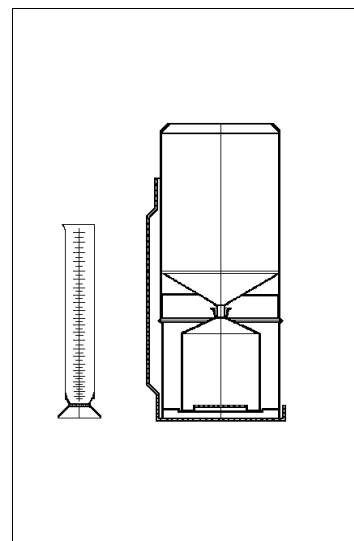



Figura 5-2 Colector manual de precipitação.

Os erros associados aos colectores manuais devem-se essencialmente a:

1. Erros devido à evaporação, quando uma parte da precipitação se evapora até que medida;
2. Erros devido à precipitação não ser totalmente transferida para a proveta de medição;
3. Erros devidos a contaminação por partículas levantadas por ventos fortes.

Em relação aos amostradores equipados com mecanismos automáticos de abertura da tampa, Sevruk (1989) concluiu que podem existir principalmente 4 tipos de erro na recolha de amostras de precipitação: os referidos nos pontos (1) e (2) do parágrafo anterior (colectores manuais), os relativos à deficiência aerodinâmica do colector e ainda os provenientes de falhas do mecanismo automático de abertura da tampa, em situações de fraca precipitação ou de neve. É de salientar que os erros com a mesma origem apresentados pelos colectores automáticos têm muito menor dimensão que os apresentados pelos colectores manuais.

Formas de reduzir a expressão dos erros provenientes dos colectores:

1. O efeito da evaporação pode ser bastante reduzido se forem utilizados amostradores equipados com um mecanismo automático de abertura e fecho da tampa ou, nos colectores manuais, caso haja disponibilidade de pessoal por perto, tapar o colector nos períodos em que a probabilidade de precipitação seja nula;
2. Os erros devidos à precipitação não ser totalmente transferida para a proveta de medição devem-se à formação de uma película de água nas paredes do colector. O volume desta película está intimamente relacionado com a superfície interna do colector e pode ser determinado, por exemplo, pela diferença de peso entre o colector seco e após a vaporização da água. O erro associado a este factor é normalmente da ordem dos 0,2 mm de precipitação;
3. Em relação à contaminação por partículas do solo, esta é minimizada se o aparelho for colocado no local apropriado e à altura correcta e quase não existe quando se utilizam colectores automáticos;
4. No caso dos amostradores automáticos, o desenho, construção e manutenção apropriados do equipamento de amostragem são essenciais, de forma a se evitarem falhas no sensor de abertura do amostrador.

5.1.5 Materiais e acessórios

5.1.5.1 Materiais e acessórios para a amostragem com o colector manual de precipitação – *bulk*

Como equipamento suplementar no local de amostragem deve incluir-se:

- Garrafa de água destilada;
- Esguicho;
- Papel de limpeza do colector;
- Luvas de plástico;
- Acetona para limpeza;
- Provetas de medição graduadas;
- Funil;
- Garrafas de armazenamento, contentores de transporte.

5.1.5.2 Materiais e reagentes para a amostragem com o colector automático de precipitação com separação da precipitação seca e húmida

Para a amostragem da precipitação seca e húmida em separado deve-se ter o seguinte material:

- Sacos de plástico grandes
- Água desionizada;

- Detergente alcalino;
- Ácido nítrico
- Ácido clorídrico

5.1.6 Procedimento de amostragem

As amostras devem ser recolhidas diariamente e sempre à mesma hora. A amostragem diária envolve a transferência do conjunto de colectores das amostras, medição do volume das amostras e limpeza do equipamento utilizado. As amostragens para a avaliação de metais pesados, mercúrio e compostos orgânicos, devem-se ser em geral de 15 dias no entanto a amostragem deverá terminar no último dia do mês, mesmo que tal signifique fazer uma amostragem de apenas alguns dias. Deve-se evitar misturar precipitação de diferentes meses no mesmo fraco de amotragem. O procedimento correcto varia de acordo com o equipamento utilizado no local. Deverá, pois, ser escrito um procedimento para cada local, onde deve estar sempre disponível.

Como exemplo, o procedimento deve consistir nos seguintes passos:

1. Recolha e etiquetagem das amostras, onde se deve referenciar o nome da estação e o início e o fim do período de amostragem;
2. O operador deve colocar luvas, para evitar possíveis contaminações;
3. Mudança do conjunto de colectores das amostras. Verificação do funcionamento do equipamento colocando um pingo de água no sensor de precipitação (no caso dos amostradores automáticos); inspecção do funil retirando insectos, folhas ou qualquer outro tipo de contaminação orgânica;
4. Transporte do conjunto de colectores de amostra para o laboratório ou para a sala de apoio à amostragem;
5. Medição do volume numa proveta graduada, utilizando uma proveta de 0-500 mL para amostras grandes ou uma proveta de 0-50 mL para amostras mais pequenas;
6. O colector de precipitação seca (no caso dos amostradores automáticos) deve ser *lavado* com várias tomas de água Milli-Q de modo a retirar todas as poeiras acumuladas no recipiente, perfazendo um volume final de 2L. Esta água de lavagem deve ser recolhida para um frasco de recolha de amostra.
7. Armazenagem dos colectores e frascos no frigorifico até serem enviados para o laboratório de análises;
8. Preenchimento duma folha de registo, onde se descreve o início e fim da amostragem e os eventos que possam influenciar a amostragem. Alguns exemplos são dados em seguida:

- Contaminação visível da amostra ou do funil;
- Movimentação agrícola na vizinhança;
- Pólen;
- Deposição visível de pó;
- Ventos fortes.

5.1.6.1 Procedimento de lavagem dos frascos de recolha e de transporte das amostras

Quando se pretende recolher precipitação para a análise de metais e compostos orgânicos é necessário ter um cuidado especial com o material utilizado. Este deve estar devidamente limpo e isento de qualquer possível contaminação.

Para a lavagem dos frascos de recolha e frascos de transporte das amostras deve-se seguir o seguinte procedimento:

1. Lavar com água quente da torneira usando um detergente alcalino
2. Enxaguar com água desionizada
3. Lixíviar com ácido nítrico (aproximadamente 15%) durante 3 dias
4. Enxaguar com água desionizada

5. Lavar com 1% HCl (1 dia)
6. Secar numa área protegida do pó
7. Guardar num saco de polietileno até o frasco ser usado.

5.1.7 Resultados e relatório

A quantidade de precipitação é determinada a partir do volume de amostra recolhida no colector dividida pela área do bocal do amostrador. Não se devem realizar quaisquer tipos de correcções devido a erros de amostragem resultantes, por exemplo, da evaporação ou em relação à água que fica retida nas paredes do colector, devendo-se, no entanto, estimar esses erros.

5.1.8 Garantia da Qualidade

5.1.8.1 Operações no local

A descrição dos procedimentos a realizar na amostragem deve estar disponível no local. Os operadores devem receber formação e aprender a realizar todas as operações necessárias sob a vigilância de um técnico com experiência ou da pessoa responsável pelo controlo de qualidade. Os operadores devem saber preencher correctamente a folha de registo de campo relativo às amostras, onde devem ser referenciadas as condições atmosféricas verificadas no local.

O local de amostragem deve ser inspeccionado pelo GQ, pelo menos uma vez por ano, ao que é verificada a sua operacionalidade e dado a conhecer ao GNGQAr.

5.1.8.2 Amostras em branco e amostras de controlo

Para se verificar se houve contaminação devida a alguma fonte de interferência situada na proximidade do local da estação, devem ser realizadas amostras em branco, pelo menos uma vez por mês. Com este objectivo, deve lavar-se o colector com 50-100 mL (amostrador manual) ou com 2 L (amostrador automático) de água Milli-Q, num dia onde não tenha ocorrido precipitação e analisar essa água seguindo os mesmos procedimentos tal como se, se tratasse de uma amostra de precipitação.

5.1.8.3 Transporte de amostras

O transporte das amostras deve ser realizado em caixas térmicas contendo placas refrigeradoras, no mais curto espaço de tempo e de acordo com as especificações de cada método.

5.1.8.4 Laboratório químico

Recomenda-se que o laboratório de análises químicas tenha implementado o sistema de acreditação pela ISO/IEC 17025.

O laboratório deve verificar a qualidade das suas determinações no que diz respeito aos limites de detecção e precisão através da realização de análises de controlo com soluções de composição conhecida, análises em amostras sintéticas de precipitação preparadas por outros laboratórios (de preferência rastreáveis a padrões certificados) e à reanálise de, pelo menos, 5% do total das amostras.

Devem ser incluídas amostras para controlo da qualidade em cada série diária de ensaios. Se os resultados ultrapassarem os valores estabelecidos para a exactidão e precisão, toda a série de ensaios deve ser reanalisada.

5.1.8.5 Validação dos dados

Os resultados analíticos devem ser confrontados com as notas do operador de campo, de modo a verificar-se se os resultados não expectáveis são devidos a actividades ou a condições especiais ocorridas no local. No caso de haver dados a rejeitar, a razão deve ser referenciada, e o seu valor assinalado. Como exemplos dessas rejeições podem referir-se contaminações por partículas de solo, contaminação por excrementos de pássaros, etc. Os resultados dessas amostras devem ser excluídos do cálculo das concentrações médias mensais ou anuais.

5.1.9 Problemas especiais na amostragem e análise da precipitação

Os procedimentos descritos anteriormente, relacionados com as operações a desenvolver num local de amostragem da precipitação, assumem que não existem problemas na recolha das amostras. No entanto, podem ocorrer alguns problemas especiais na amostragem e na análise da precipitação.

Durante a armazenagem das amostras, mesmo em locais escuros e refrigerados, pode ocorrer a sua biodegradação. Deve ter-se em consideração que à medida que a precipitação se torna menos ácida, a biodegradação poderá aumentar. No seu desenvolvimento as bactérias irão, em primeiro lugar, reduzir a concentração de iões amónia e os ácidos orgânicos.

A acidez da amostra é normalmente determinada pela diferença entre a concentração dos sulfatos e nitratos não marinhos e a concentração de catiões, tais como amónia, cálcio, potássio e magnésio. No entanto, se o pH é superior a 5, a dissociação do ácido carbónico dissolvido e dos ácidos orgânicos, tais como o ácido fórmico ou o ácido acético, podem também contribuir para a concentração de iões de hidrogénio. Pensa-se que tanto o ácido fórmico com o ácido acético se formam principalmente devido à oxidação de hidrocarbonetos via formaldeído e acetaldeído, sendo as concentrações em amostras de precipitação entre 2-20 microequivalentes/litro (Keene and Galloway, 1988). Outros ácidos orgânicos podem igualmente estar presentes em resultado de processos de oxidação fotoquímica ou de processos de decomposição da matéria orgânica.

$$\text{Acidez da Amostra} = [(SO_4\ nm^* + NO_3\ nm^*) - (NH_4 + Ca + K + Mg)]$$

*nm = não marinho

Enquanto a contaminação da amostra por partículas de solo com origem local pode ser evitada, a contaminação devida ao transporte atmosférico à escala regional, ou mesmo planetária, de partículas, cinzas, poeiras ou areias do deserto é bastante mais difícil de evitar.

O transporte atmosférico de partículas pode ser um problema sério na contaminação de amostras na medida em que este pode atingir distâncias consideráveis. As areias do deserto de origem Sahariana são frequentemente observadas nos países mediterrâneos (Portugal, Espanha, etc.) e ocasionalmente no Norte da Europa.

Além dos minerais de quartzo e de feldspatos existentes na areia, a poeira Sahariana contém igualmente calcite que é rapidamente solúvel nas amostras de precipitação. Também os feldspatos e os minerais de argila podem estar parcialmente solubilizados, contribuindo para a concentração de catiões. Iões de alumínio podem também estar presentes na precipitação.

A determinação dos principais iões inorgânicos e do pH permite o cálculo do balanço iónico das amostras, desde que o pH seja inferior a 5. Para amostras com pH superior, a determinação da concentração dos aniões de ácidos fracos, por exemplo, formato, acetato e bicarbonato, pode ser útil na determinação do balanço iónico e na explicação das condutividades medidas.

5.2 Amostragem de compostos orgânicos voláteis não metânicos no ar ambiente

5.2.1 Introdução

Pelo facto de ainda não existirem normas referentes à determinação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (contendo 2 a 9 átomos de carbono) no ar ambiente, o LRA-QAR adoptou a metodologia referenciada no manual do EMEP. Por conseguinte, para efectuar a amostragem de compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNMs) recomenda-se a utilização de canisters de aço (electropolidos pelo processo "Summa" ou passivados com um filme de sílica) e para a análise, a cromatografia gasosa seguida de detecção por FID (Flame Ionization Detector - Detector de Ionização de Chama).

5.2.2 Princípio

A amostra é recolhida num canister limpo, que se enche com ar, até que a pressão no seu interior atinja cerca de 40 psig (2,8 atm). O canister é depois transportado para o laboratório de modo a que a amostra de ar seja analisada no prazo máximo de uma semana (8 dias).

5.2.3 Equipamento de amostragem

Os canisters utilizados têm uma capacidade de 0,8 e 6 litros, são constituídos em aço inoxidável polido, passivados internamente pelo processo "Summa" ou com um filme de sílica (Figura 5-3). Pode ainda ser necessária a utilização de uma bomba de ar, tendo em atenção que esta não funcione a óleo e que esteja isenta de interferentes.

5.2.4 Procedimento de amostragem

1. No laboratório e antes da amostragem, é necessário retirar todo o ar do *canister*, de modo a que o seu interior se encontre sob vácuo (≤10-5 Torr);
2. Remoção da tampa de rosca do *canister* com a qual este se encontrava fechado;
3. União e aperto do "T" de purga à entrada de ar do *canister*;
4. Colocação da bomba em funcionamento;
5. Pressurização do "T" de purga;
6. Purga do *canister*, abrindo a válvula B (mínimo 10 vezes);
7. Abertura da válvula A - fazendo com que a pressão no interior do *canister* atinja 15 psig;
8. Ventilação, abrindo a válvula B (mínimo 5 vezes);
9. Enchimento do *canister*, com o ar a amostrar, até atingir a pressão máxima de cerca de 40 psig = 2,8 atm;
10. Fecho da válvula A (sem usar demasiada força) e paragem do funcionamento da bomba;
11. Remoção do tubo em "T" de purga e colocação da tampa de rosca;
12. Preenchimento da etiqueta de identificação da amostra, que se cola no *canister*.

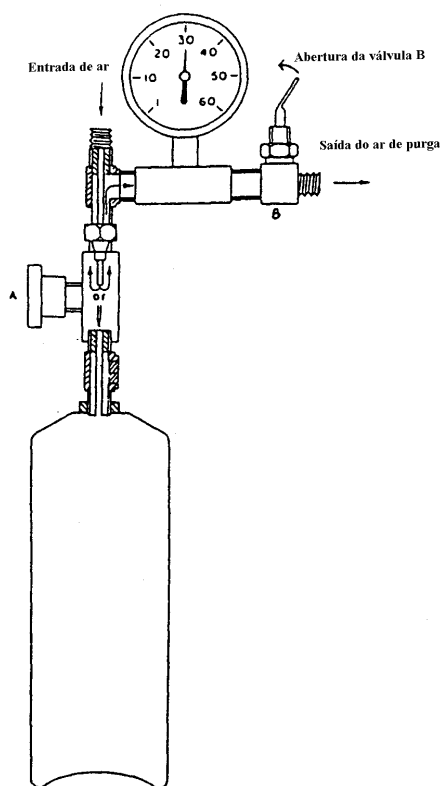



Figura 5-3 *Canister* - Procedimento de amostragem.

5.2.5 Limpeza dos *canisters*

Os *canisters* devem ser devidamente limpos, quer antes de usados pela primeira vez, quer após a sua utilização de maneira a que a corrida do branco dos *canisters* não apresente um único valor superior a 2000 µV (30 ppt de etano ou 10 ppt de benzeno).

Limpeza antes da primeira utilização:

1. Retira-se o ar dos *canisters*, à temperatura ambiente, durante 24 horas até se obter uma pressão de 10-5 Torr, ou mais baixa, no seu interior; para pressões inferiores a 10-5 Torr utiliza-se uma bomba turbomolecular 10-7 mbar);
2. Enche-se cada *canister* com 10 µl de água e hélio purificado (> 99,99 %) mantendo-o à pressão de 1 bar durante 24 horas;
3. Reduz-se a pressão a 1 mbar (0,75 Torr) no interior dos *canisters* e enche-se 5 vezes com hélio;
4. Humidifica-se juntando 10 µl de água. Reduz-se novamente a pressão até 1 mbar.

Deve ser realizado um teste de detecção de fugas, durante uma hora, após o procedimento anterior. Este teste consiste em fechar a válvula A e verificar se não há um aumento da pressão na escala dos 10-5 Torr.

Limpeza de *canisters* usados:
Coloca-se o *canister* a um vácuo ≤ 10-5 Torr e a uma temperatura entre 20 – 80 ºC, durante um período de 6 a 24 horas.

5.3 Amostragem de aldeídos e cetonas no ar ambiente

5.3.1 Introdução

O método analítico consiste em separar os aldeídos e cetonas da amostra de ar, através da utilização de um adsorvente sólido revestido com 2,4 -dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) e posteriormente quantificá-los utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por ultravioleta (UV).

A gama de concentrações susceptíveis de serem determinadas para cada aldeído e cetona está compreendida entre 0,1 $\mu g/m^3$ e 10 $\mu g/m^3$.

O limite de detecção para volumes de amostra de 750 litros, situa-se entre 0,01 $\mu g/m^3$ e os 0,05 $\mu g/m^3$.

5.3.2 Princípio

A amostragem traduz-se essencialmente em fazer passar um fluxo de ar por um cartucho. Este consiste num tubo de polietileno (PE) contendo no seu interior um adsorvente sólido (sílica - sob a forma de grânulos de dimensões muito reduzidas), com revestimento de 2,4-DNPH (Figura 5-4). Os aldeídos e cetonas existentes na amostra de ar reagem com o 2,4-DNPH acidificado, formando-se as correspondentes hidrazonas (Figura 5-5). Após a exposição, o cartucho é eluído com acetonitrilo (extracção em fase sólida) e o extracto obtido é analisado por cromatografia líquida de alta eficiência de fase reversa com detecção por UV-DAD (Diode Array Detector).

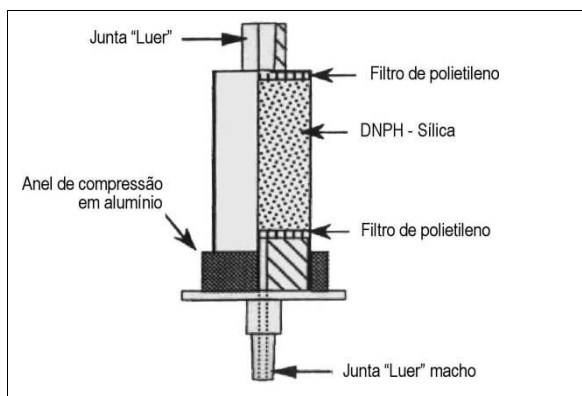



Figura 5-4 Esquema de um cartucho em corte vertical (adaptado do Manual de Procedimentos da "Waters Milipore").

$$O_2N-C_6H_3(NO_2)-N-NH_2 + R-C(=O)-H \xrightarrow{H^+} O_2N-C_6H_3(NO_2)-N-N=CH-R + H_2O$$

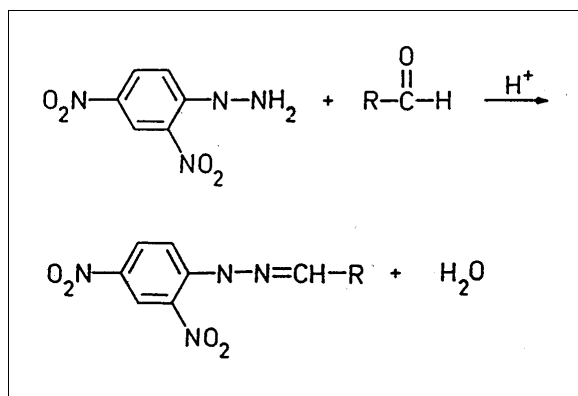



Figura 5-5 Reacção de formação de hidrazonas a partir de compostos contendo grupos carbonilo existentes numa amostra de ar, com 2,4-dinitrofenilhidrazina contida no cartucho (adaptado do Manual do EMEP).

5.3.3 Equipamento de amostragem

- Cartuchos de sílica - DNPH Sep - PAK Nº 37500, Waters-Millipore
- Bomba de amostragem de ar, COLE PARMER modelo L -79200 - 35
- Medidor de gás Gallus 2000 G4
- Tubos de cobre de 1 metro de comprimento e com 0,46 cm de diâmetro interno.

A montagem do equipamento de amostragem de aldeídos e cetonas está ilustrada nas Figuras 5-6 e 5-7. A Figura 5-6 refere-se à primeira parte do percurso que o ar amostrado faz e que se inicia com a entrada pelo *scrubber* de ozono, enquanto a figura seguinte se refere à segunda parte do percurso, a qual termina com a saída do ar amostrado pelo *outlet* do contador de gás.

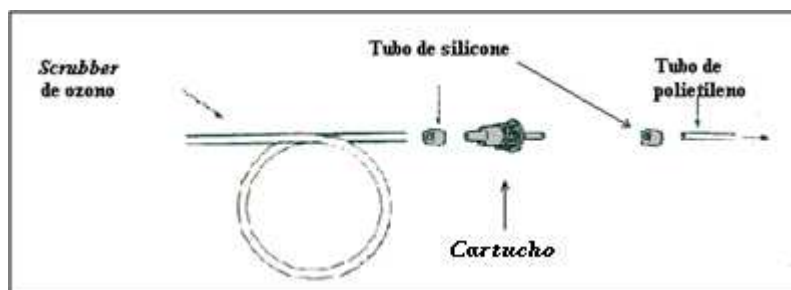



Figura 5-6

Esquema da forma como o scrubber de ozono e o cartucho de sílica-DNPH estão ligados entre si e como se faz a ligação entre o cartucho e o tubo PE que leva à tomada de ar da bomba (inlet).

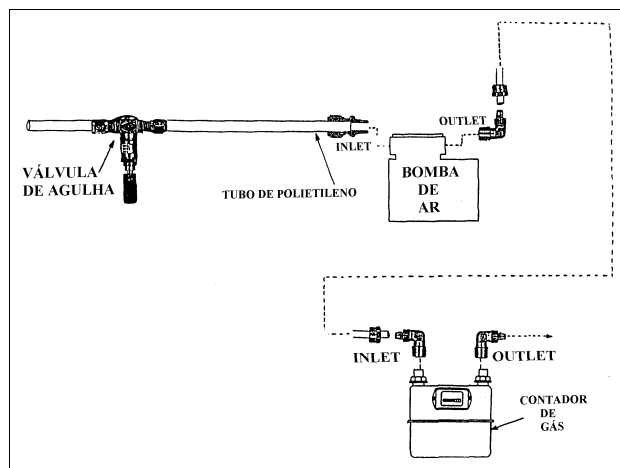



Figura 5-7

Esquema geral da montagem do equipamento de amostragem de aldeídos e cetonas, no sector que se situa após o cartucho.

Na montagem do equipamento é necessário que o *scrubber* de ozono seja efectivamente colocado a montante da tomada de ar. Quanto ao cartucho, devem usar-se dois tubos de silicone como adaptadores, um em cada uma das juntas Luer, para fazer a ligação a tubos de polietileno. A extremidade "macho" do cartucho tem que entrar no tubo de PE de modo a que o tubo de silicone sirva de suporte. Este tubo de polietileno faz a ligação ao *inlet* da bomba, que por sua vez se encontra ligada por um outro tubo de polietileno ao medidor de caudal.

É necessário colocar-se fita de *teflon* nas roscas da entrada e da saída da bomba e na entrada do medidor de caudal de gás, de modo a tornar as ligações estanques. Deve ter-se o cuidado de não apertar demasiado as ligações.

Deve instalar-se sobre o *scrubber*, um artifício protector climático, de modo a evitar que o filme de iodeto de potássio seja dissolvido pela água. Este artifício pode ser um funil de *teflon* ou mesmo a parte superior de uma garrafa de *teflon*.

5.3.4 Preparação do *scrubber* de ozono

É feita uma espiral com um tubo de cobre com 1m de comprimento e 0,46 cm de diâmetro interno. Enche-se o tubo com uma solução de iodeto de potássio, diluindo uma solução aquosa saturada de iodeto de potássio 1:1 com água Milli-Q, que se mantém durante 5 a 10 minutos. Em seguida a espiral é drenada e é-lhe retirada completamente a humidade, fazendo-se passar azoto ou hélio através do seu interior.

5.3.5 Amostragem

Todas as informações referentes à amostra são registadas cuidadosamente no boletim de campo. O boletim de campo deve acompanhar a amostra sempre e servirá como identificação quando esta for enviada para o laboratório. Cada cartucho é guardado com a identificação da amostra: nome da estação e data da colheita.

5.3.5.1 Procedimentos que antecedem a amostragem

Antes de ser utilizado, o equipamento deve ser testado contra fugas para caudais de amostragem de 1,5 litros/min a 2litros/min.

Teste de detecção de fugas
O tubo de polietileno da admissão de ar é tapado (o que pode ser feito com uma tampa apropriada - tampa Luer macho, ou usando o próprio polegar) e em seguida é ligada a bomba. A linha de amostragem é deste modo mantida tapada durante 2 minutos. Durante este período de tempo o medidor de caudal deverá apresentar uma leitura constante.

Teste dos caudais
Liga-se o cartucho de sílica-DNPH (deve utilizar-se um cartucho que tenha sido usado e seco) ao tubo (PE) de entrada de ar (como é demonstrado na Figura 5-6), ao que a bomba é colocada em funcionamento. Em seguida, o volume da "amostra" é medido durante um período de 5 a 10 minutos, calculando-se o caudal em litros por minuto. Ajusta-se, se necessário, a válvula de agulha até atingir um caudal o mais elevado possível mas sem exceder os 2 litros/min (por vezes as restrições do cartucho tornam impossível alcançar os 2 litros por minuto).

5.3.5.2 Procedimento de amostragem

1. É registado no boletim de campo da amostra o número de série (nº lote) do cartucho que vai ser utilizado para a amostragem, o número do scrubber de ozono, a identificação da amostra, a temperatura exterior, a temperatura no interior da estação onde se encontra a bomba e o contador, o método de amostragem e a assinatura do técnico responsável pela colheita;
2. As tampas da admissão e da saída de ar do scrubber de ozono são retiradas;

3. É aberto o invólucro selado que contém o cartucho As tampas Luer, do cartucho, são removidas e guardadas (irão ser precisas novamente para selar o cartucho depois da amostragem);
4. O equipamento de amostragem é montado como está ilustrado nas Figuras 5-6 e 5-7 e é colocado em posição de amostragem;
5. No boletim de campo, são registados a leitura do medidor de caudal e a hora em que se iniciou a amostragem. O equipamento de amostragem é ligado;
6. Após um período de 5 a 10 minutos optimiza-se o caudal de ar;
7. São anotados no boletim de campo, a leitura do medidor de caudal e a hora em que a amostragem terminou;
8. Retiram-se o cartucho e o srubber de ozono da linha de amostragem e vedam-se com as respectivas tampas.

5.3.5.3 Manuseamento da amostra

1. Depois de terminada a amostragem, os cartuchos expostos são retirados da linha de amostragem e selados com as respectivas tampas Luer;
2. Os cartuchos usados são colocados em invólucros devidamente etiquetados com a identificação da amostra;
3. Se for necessário armazenar os cartuchos expostos durante alguns dias, deve utilizar-se para o efeito um sítio escuro e seco a 4 ºC, por exemplo, uma câmara frigorífica. Não se deve, nunca, colocá-los no mesmo local onde se encontram armazenados compostos com grupos carbonilos (acetona, etc);
4. Os cartuchos por utilizar são armazenados nos seus invólucros, selados, à temperatura de 4 ºC.

5.3.5.4 Procedimento de preparação de "brancos"

1. Após a preparação do equipamento para dar início à amostragem, é aberto um invólucro selado contendo um cartucho do mesmo lote do da amostra;
2. No boletim de campo é registado o número de série (nº de lote) do cartucho para o "branco", a hora inicial (hora de abertura do invólucro do cartucho), a sua identificação, a temperatura no interior da estação e a assinatura do responsável pela amostragem. Deve escrever-se "BRANCO" no boletim;
3. O cartucho é colocado perto do equipamento de amostragem durante a mesma, sem lhe serem retiradas as tampas Luer. Depois de terminar a amostragem propriamente dita, o cartucho "branco" deve ser tratado do mesmo modo que a amostra;
4. O cartucho "branco", devidamente identificado e guardado, deve ser enviado juntamente com o cartucho da amostra na mesma embalagem. Não esquecer que os boletins devem ser enviados juntamente com as amostras.

5.4 Amostragem e determinação de ozono no ar ambiente

5.4.1 Introdução

O método de análise para a determinação do ozono baseia-se na absorção de luz ultravioleta pelas moléculas de ozono, seguindo os princípios estabelecidos na Norma EN 14625:2005 e no Anexo VI da 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, e no DL nº 320/2003 de 20 de Dezembro.

5.4.2 Campo de aplicação

Aplica-se em medições contínuas de ozono no ar ambiente, situando-se as gamas de medida dos equipamentos, normalmente, entre 0 a 500 e 0 a 1000 ppb.

5.4.3 Princípio

A intensidade de um feixe de luz ultravioleta com um determinado comprimento de onda, cujo espectro corresponde ao de absorção das moléculas de ozono (cerca de 254 nm), ao atravessar uma amostra de ar, sofre uma redução proporcional à concentração daquele gás na amostra.

A análise do ozono baseada no fenómeno atrás descrito, é feita a partir da introdução de amostras de ar ambiente numa câmara de absorção, a qual é atravessada por um feixe de luz ultravioleta produzido por uma lâmpada adequada à função.

A câmara onde se processa o fenómeno de absorção é constituída por um ou dois tubos ópticos colocados paralelamente, com um comprimento total bem definido. A radiação luminosa produzida passa de um para outro através de um sistema de reflexão constituído por espelhos.

A radiação ultravioleta é produzida por uma lâmpada de vapores de mercúrio que emite num comprimento de onda de cerca de 254 nm. O espectro de absorção das moléculas de ozono atinge um valor máximo para aquele valor.

A concentração de ozono pode ser calculada através da equação de Beer-Lambert, em função da atenuação da intensidade de radiação, da distância percorrida pela luz ultravioleta e do respectivo comprimento de onda:

$$I / I_o = exp(-acd)$$

Onde:
I_0 é a intensidade inicial da luz ultravioleta,
I é a intensidade da luz após a absorção,
a é o coeficiente específico de absorção do ozono para o comprimento de onda de 254 nm (308 (4 cm-1)),
c é a concentração de ozono em ppm ,
d é o comprimento total do percurso óptico em cm.

A fim de evitar qualquer interferência na determinação do ozono, quer pela presença de gases que absorvem no mesmo comprimento de onda, quer devido a variações de pressão e temperatura, quer ainda por eventual

instabilidade da lâmpada de ultravioletas, é usado um conversor catalítico para remover selectivamente o ozono da amostra de ar. Este processo permite assim ao equipamento realizar dois ciclos de medição, alternadamente ou em paralelo, medindo-se num, a amostra de ar ambiente e no outro, a mesma amostra mas isenta de ozono, a qual serve de referência.

Os detectores da radiação associada ao processo de absorção, do tipo fotodíodos, convertem a energia luminosa recebida, em corrente eléctrica. O sinal gerado é convertido em valores alfanuméricos e processado através de um microprocessador instalado no equipamento.

São apresentados nas Figuras 5-8 e 5-9 esquemas exemplificativos de sistemas de medição de analisadores de ozono por fotometria de UV com um e dois tubos ópticos.

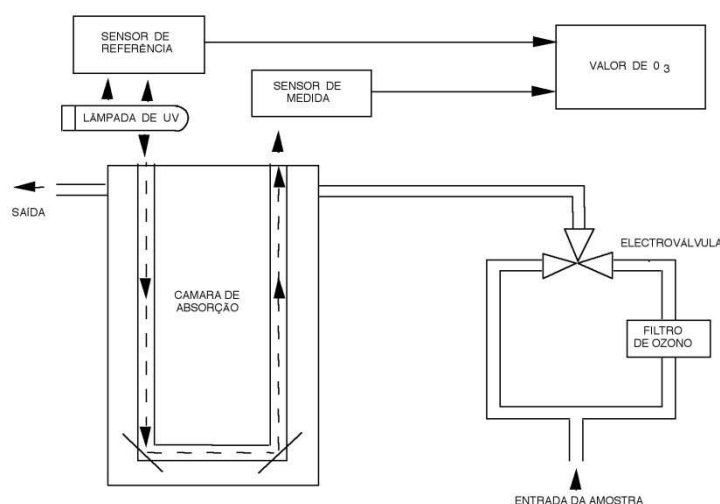



Figura 5-8
Esquema do sistema de medição de um analisador de ozono com um tubo óptico.

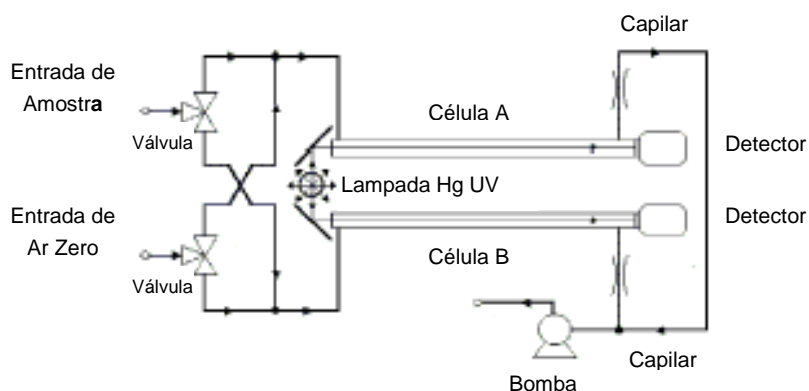



Figura 5-9
Esquema do sistema de medição de um analisador de ozono com dois tubos ópticos.

5.4.4 Materiais e acessórios

5.4.4.1 Sistema de amostragem

O material utilizado no sistema de amostragem terá de ser inerte ao ozono, como por exemplo, teflon, vidro ou aço inoxidável. O tempo de residência das amostras deverá ser reduzido a um máximo de 10 segundos, pelo que a extensão das linhas de amostragem deverá ser a mais curta possível.

Dado que o ozono reage com resíduos eventualmente presentes nas linhas de amostragem, estas devem ser regularmente limpas de poeiras, com mais ou menos frequência, consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem. O formato da cabeça de amostragem deverá impedir a admissão de água, e de outros elementos estranhos à amostra.

5.4.4.2 Filtros de entrada de amostragem

Antes da entrada da amostra de ar na câmara de absorção, esta deverá passar através de um filtro para remoção das partículas. Este filtro deverá ser de material inerte ao ozono, por ex. teflon, e terá de ser substituído regularmente consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem. Como regra geral, o período para substituição dos filtros é de 15 dias.

5.4.5 Equipamento

5.4.5.1 Analisador de O_3 por fotometria de UV

Um analisador de ozono de medição contínua deverá ter as seguintes especificações técnicas:

Gama de medida	0 a 500 ou 0 a 1000 ppb
Limite de detecção	≤ 1 ppb
Instabilidade de zero	≤ 1 ppb por dia; ≤ 2 ppb por semana
Instabilidade de span	≤ 1 % por semana
Compensação de pressão e temperatura;	
Possibilidade de ligação a uma fonte exterior de ar zero;	
Sinal de saída analógico;	0 a 1 V; 0 a 10 V; 0 a 20 mA; 4 a 20 mA
Saída digital	RS 232-C ou RS 422 (opcional)

5.4.5.2 Equipamento para calibração

A calibração de um analisador de ozono requer a utilização de um padrão de transferência (padrão secundário) de ozono, o qual é constituído pelos seguintes componentes:

- fotómetro de UV com gerador de ozono interno, calibrado contra o padrão primário da mais elevada qualidade metrológica nacional que está no laboratório de calibração da APA (NIST SRP 25);
- fonte de ar zero com grau de pureza ≥ 99,99999 %;
- medidor de caudais calibrado.

A calibração é um processo em que se estabelece uma relação entre um valor de concentração conhecida que é introduzida no analisador, um padrão primário ou de transferência, e o correspondente valor medido.

A calibração de campo de um analisador de ozono será feita a partir de um padrão de transferência calibrado contra o padrão primário do LRA-LCA

O padrão de transferência será calibrado pelo menos duas vezes por ano contra o calibrador primário por fotometria de UV. O método recomendado para a calibração do analisador de ozono, que consiste na utilização de um padrão de transferência ou padrão secundário, requer a utilização de um gerador estável de ozono, exterior ao equipamento, e uma fonte de ar zero.

As calibrações multi-ponto são realizadas com a produção de várias concentrações padrão, provenientes do gerador de ozono, ou com a diluição com ar zero de uma única concentração padrão. No segundo caso, além da instrumentação atrás mencionada, é necessária também a utilização de um diluidor de gases, com caudais bem conhecidos. Torna-se necessário o uso de um medidor de caudal para a determinação das concentrações de saída.

O ar zero deverá estar isento de quaisquer contaminantes que possam ser detectados pelo analisador, como NO, C_2H_4 ou outros compostos que reajam com o ozono.

A Titulação em Fase Gasosa poderá ser um método alternativo para este tipo de equipamento em calibrações de campo.

5.4.6 Calibração do analisador de O_3

A calibração dinâmica de um analisador de O_3 consiste no reajuste e avaliação da sua resposta quando lhe são introduzidas diferentes concentrações de gás previamente conhecidas.

Estes analisadores terão de ser necessariamente recalibrados sempre que se verifiquem as seguintes situações: após deslocação do equipamento; após intervenção no analisador para qualquer tipo de manutenção correctiva e em algumas de natureza preventiva; após reparação do equipamento; ou a seguir a qualquer interrupção de funcionamento do analisador (mais de dois dias).

A calibração poderá ser realizada com a introdução de padrões, quer através da entrada de span, quer através da entrada da amostra, estando ambas as entradas localizadas na parte posterior dos analisadores.

Os caudais gasosos a introduzir deverão ser sempre superiores ao caudal de amostragem do analisador (é recomendado no mínimo uma diferença de um litro por hora), de forma que o ar ambiente não seja também amostrado, falseando o resultado da calibração. No colector de saída situado entre o gerador de ozono e o analisador, a pressão deverá ser igual à pressão atmosférica.

A calibração consiste na introdução de ar zero, no analisador, ao que se segue a introdução de concentrações padrão de ozono geradas a partir de um padrão de transferência calibrado. É gerada e injectada no equipamento, uma concentração de O_3 de cerca de 80% da sua gama de medição (isto é, cerca de 800 ppb). Geram-se outras concentrações padrão (pelo menos seis) ao longo da escala de medição do equipamento, por ajuste da fonte de ozono ou por diluição com ar zero. Para cada concentração padrão gerada, será feito o registo da resposta dada pelo analisador.

A comparação entre os valores de concentração de referência e os valores lidos pelo analisador permitirá traçar a curva de calibração e calcular o respectivo factor correctivo.

É apresentado na figura 3-10 um esquema de calibração no laboratório, de um analisador de ozono a partir de um padrão primário. Nas calibrações realizadas em campo a partir de padrões de transferência, poderá ser utilizado em paralelo um outro fotómetro devidamente calibrado, servindo de comparação para os valores lidos pelo analisador a calibrar.

A descrição pormenorizada da instrumentação a utilizar e das operações a realizar numa calibração primária é remetida para o Manual de Calibrações Primárias.

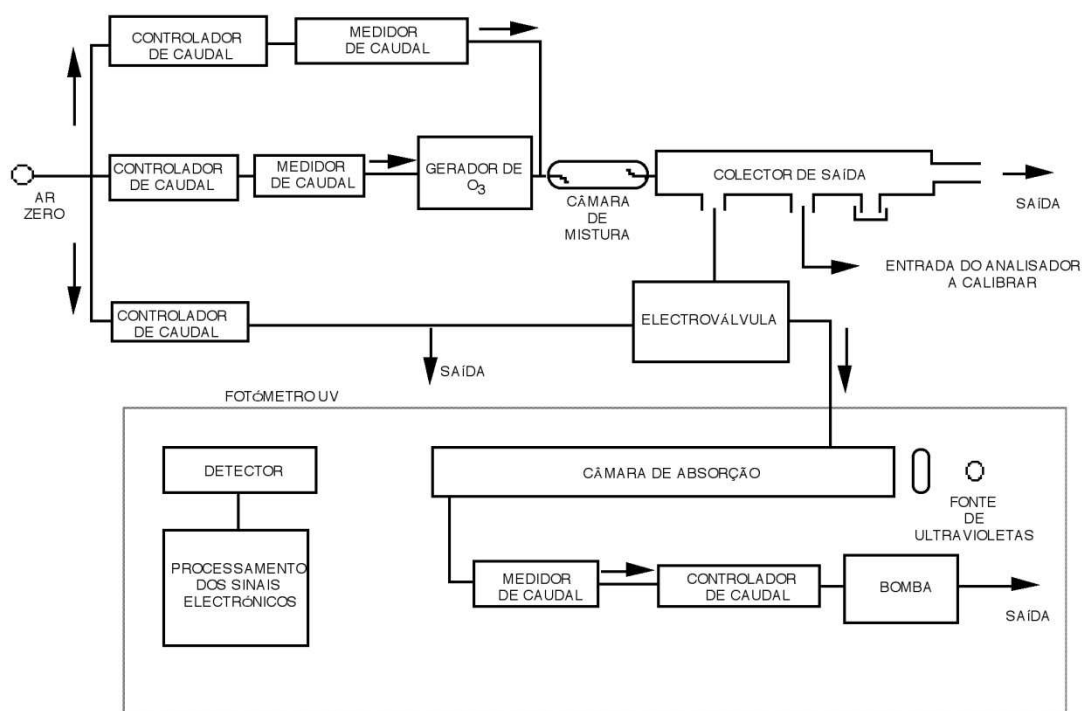



Figura 5-10

Sistema de calibração de um analisador de ozono.

5.4.7 Manutenção do analisador de O_3

Manutenção quinzenal (*)

- Substituição do filtro PTFE (em teflon) da entrada de amostragem;
- Substituição, ou limpeza por ar comprimido dos filtros acrílicos dos ventiladores internos;
- Controlo dos sinais eléctricos do bloco óptico e do circuito pneumático;
- Ozonização dos tubos de amostragem;
- Verificação da resposta do analisador.

Manutenção semestral (*)

- Calibração multi-ponto do analisador a partir de um padrão primário ou de transferência;
- Verificação e eventual substituição da membrana da bomba de amostragem.

Manutenção anual (*)

- Substituição das grelhas metálicas do filtro selectivo de ozono;
- Limpeza do restritor de caudal com álcool;
- Limpeza dos espelhos da câmara óptica e dos tubos ópticos;
- Limpeza da válvula de *teflon*, ou substituição da mesma, se necessário;
- Reajuste dos valores dos sinais de medida e de referência da lâmpada UV;
- Verificação final na posição de teste.

Manutenção a realizar sempre que necessário (*)

- Limpeza dos tubos ópticos com algodão ou papel macio embebido em álcool, utilizando tubo de teflon a fim de não danificar as paredes internas dos tubos;
- Limpeza de todo o sistema de amostragem;
- Substituição da lâmpada UV se o valor do parâmetro de funcionamento estiver próximo do limite de tolerância, e não se consiga o ajuste;
- Verificação da eficiência do gerador de ozono com eventual substituição da lâmpada UV;
- Eventual substituição da membrana da bomba e limpeza ou substituição da válvula de teflon do gerador de ozono;
- Calibração do sistema.

(*) Consoante o modelo de equipamento e especificações do fabricante

5.4.8 Cooperação com o ERLAP para calibração de analisadores de O_3 de superfície

O LRA-QAR participa anualmente em exercícios de intercomparação de medição do ozono, realizados pelo Laboratório Europeu de Referência da Poluição do Ar, em Ispra, Itália, a fim de manter uma cadeia de rastreabilidade das medições.

5.5 Amostragem e determinação de óxidos de azoto no ar ambiente

5.5.1 Introdução

É usual atribuir-se a designação de óxidos de azoto (NOx) aos poluentes monóxido e dióxido de azoto (NO e NO_2, respectivamente). No entanto, em termos de efeitos no ambiente, o NO_2 é mais importante que o NO, o que explica que a legislação fixe apenas valores limite para o primeiro.

O método de referência para a determinação de dióxido de azoto no ar é o método baseado na quimiluminescência. Este método segue os princípios estabelecidos na Norma EN 14211:2005, no Anexo VI da Directiva 2008/50/CE e no Anexo XI do Decreto-Lei nº 111/2002, de 16 de Abril.

5.5.2 Campo de aplicação

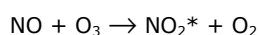
Este método aplica-se às medições contínuas de óxidos de azoto no ar ambiente. As gamas de medida dos equipamentos utilizados estão situadas geralmente entre 0 e 500 ppb ou 0- 1000 ppb.

5.5.3 Princípio

O princípio de funcionamento deste tipo de analisadores baseia-se na detecção fotométrica da quimiluminescência, sendo esta resultante da reacção de oxidação do monóxido de azoto com o ozono. O ozono necessário para esta reacção é produzido por um gerador incorporado no equipamento.

Nesta reacção o NO_2 resultante, electronicamente excitado, ao regressar ao seu estado fundamental emite luz numa região espectral entre 600 a 2400 nm com um pico a cerca de 1200 nm. Este fenómeno é conhecido por quimiluminescência.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\upsilon'$$

A intensidade da luz emitida na reacção é proporcional à concentração de NO presente, o que permite utilizar esta reacção na medição directa das concentrações de NO no ar ambiente.

A luz emitida pela reacção de quimiluminescência é recebida por um tubo fotomultiplicador, onde é feita a sua conversão num sinal eléctrico proporcional à quantidade de moléculas de NO presentes na câmara de medição.

A concentração de NO_2 no ar ambiente é determinada indirectamente, sendo para isso necessário fazer a sua conversão em NO antes da reacção com o ozono. Na prática, o NO_2 existente numa amostra de ar ambiente será previamente reduzido a NO através de um conversor térmico ou químico. No entanto, sabendo que no ar ambiente existe usualmente em simultâneo NO e NO_2, será necessário distinguir o NO existente naturalmente no ar do NO que resulta da redução efectuada no conversor.

Assim, para a determinação distinta destes dois parâmetros terá de se introduzir o ar ambiente na câmara de reacção através de duas vias:

1ª via - A amostra de ar ambiente entra directamente na câmara de reacção, para determinação do NO nela existente;

2ª via - A amostra de ar passa previamente através de um conversor, onde as moléculas de NO_2 atmosférico são reduzidas a NO. O somatório das moléculas de NO convertidas com as moléculas de NO existentes na amostra será, assim, determinado na câmara de reacção como NOx (soma de NO + NO_2, estando este quantificado em moléculas de NO):

$$[NO_x] = [NO] + [NO]_{conv}$$

Onde:

$[NO]_{conv}$ é a concentração do NO convertido.

A concentração de NO_2 é calculada pela diferença entre a concentração de NOx determinada através da 2ª via e a concentração de NO determinada pela 1ª via.

Alguns equipamentos têm apenas uma câmara de reacção, enquanto outros têm duas câmaras: uma para o NO e a outra para o NOx. No primeiro caso é feito um ciclo de duas medições, sendo uma medição relativa à introdução directa da amostra de ar na câmara de reacção, e a outra relativa à amostra de ar após esta passar pelo conversor. No segundo caso, o caudal de ar é introduzido em simultâneo nas duas câmaras de reacção.

É apresentado na Figura 5-11, um esquema do sistema de medição de um analisador de óxidos de azoto por quimiluminescência, com duas câmaras de reacção.

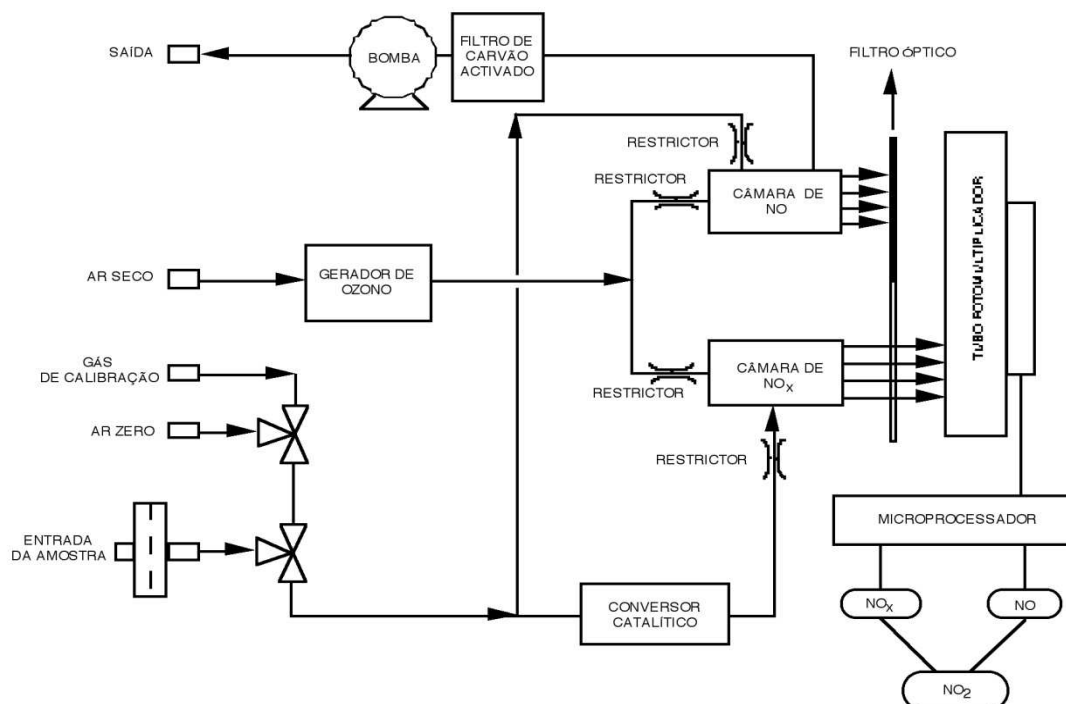



Figura 5-11

Esquema do princípio de funcionamento do analisador em contínuo de óxidos de azoto.

5.5.4 Materiais e acessórios

5.5.4.1 Sistema de amostragem

Todo o sistema de amostragem deverá ser de material inerte, como *teflon* ou vidro. A extensão das linhas de amostragem deverá ser a mais curta possível, para que o tempo de residência das amostras seja reduzido a um máximo de 10 segundos.

As linhas de amostragem devem ser regularmente inspeccionadas e limpas, com maior ou menor frequência, consoante o nível de concentração de partículas no local de medição.

O formato da cabeça de amostragem deverá impedir a admissão de água e de outros elementos estranhos à amostra.

5.5.4.2 Filtros de entrada de amostragem

A entrada de ar no circuito pneumático do analisador deve ter um filtro para remoção de partículas. Este filtro deverá ser de material inerte, como *teflon*, e deverá ser substituído regularmente, consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem. Como regra geral, o período para substituição dos filtros é de 15 dias.

5.5.5 Equipamento

5.5.5.1 Analisador de NO_x por quimiluminescência

O analisador em contínuo de óxidos de azoto deverá ter as seguintes especificações técnicas:

Gama de medida	0 a 500 ou 0 a 1000 ppb;
Limite de detecção	≤ 1 ppb;
Instabilidade de zero	≤ 1 ppb por dia; ≤ 1 ppb por semana;
Instabilidade de span	≤ 1 % por dia;
Sinal de saída analógico	0 a 1 V; 0 a 10 V; 0 a 20 mA; 4 a 20 mA;
Saída digital	RS 232-C ou RS 422 (opcional).

5.5.5.2 Equipamento para calibração

A calibração de um analisador de óxidos de azoto requer a utilização do seguinte equipamento suplementar:
- padrão de gás NO (garrafa) certificado;
- padrão de NO2 (tubo de permeação ou geração por GPT) certificado;
- gerador estável de ozono;
- câmara de mistura de O3 + NO (GPT);
- fonte de ar zero com grau de pureza ≥ 99,99999 %;
- sistema de diluição de gases calibrado;
- medidor de caudais calibrado.

Nota: Os padrões de gás e os tubos de permeação devem ser certificados por Laboratórios de Metrologia Primários (p.ex.: IPQ, APA-LRA, NIST, NPL, NMi, BIPM, PTB, BAM).

A calibração destes analisadores requer a utilização de uma fonte de ar zero (sistema de filtração do ar ambiente através de silicagel, purafil e carvão activado, garrafa de ar reconstituído ou gerador de ar zero) e fontes de NO e NO_2, podendo este último ser originário de tubos de permeação ou resultante de um processo de Titulação em Fase Gasosa.

O método recomendado é o da permeação com tubos de NO_2. Contudo, como alternativa, poder-se-á também efectuar a calibração através do processo de Titulação em Fase Gasosa, designado por GPT (Gas Phase Titration) gerando concentrações de NO_2 a partir da reacção entre o NO e o O_3. A calibração do canal de NO requer, em ambos os casos, a utilização de um padrão de NO, ou seja, de uma garrafa de NO em N_2 de concentração certificada.

A calibração realizada com recurso a tubos de permeação requer um sistema de permeação externo. Os tubos de permeação padrão de NO2 terão de ser certificados para a temperatura à qual vão ser posteriormente utilizados. Para garantir uma taxa de emissão fixa do tubo de permeação este tem de estar a uma temperatura constante. O caudal de ar-zero tem de ser medido e controlado com o rigor que permita a obtenção de uma concentração final constante. Assim, quer a temperatura das câmaras de permeação, quer os caudais da camâra de diluição, têm de ser calibrados com uma periodicidade a estabelecer de acordo com o uso e a experiência adquirida (p. ex., 1 ano). O analisador poderá dispôr também de uma câmara de permeação interna, que servirá para efectuar verificações periódicas de calibração.

Para calibrações por GPT é necessário um gerador de ozono estável e uma fonte de ar zero com grau de pureza elevado (99,99999 %), em que o NOx eventualmente existente seja inferior a 0,002 ppm.

Ainda no âmbito da calibração, a verificação da eficiência do conversor na redução do NO_2 para NO é fundamental para que se garanta a exactidão dos valores medidos.

A calibração pode ser uni-ponto ou multi-ponto. Para as calibrações multi-ponto, as quais deverão ser realizadas pelo menos quatro vezes por ano, é necessário dispor de um sistema de diluição de gases calibrado (com um factor de diluição de pelo menos 1:100). Através desse sistema poder-se-ão gerar várias concentrações de NO_2 ou de NO (a partir da concentração do gás da garrafa) misturando-as com ar zero nas proporções requeridas.

No processo de calibração, é necessário haver um controlo rigoroso sobre os caudais gasosos presentes, os quais devem manter-se constantes durante a diluição. A utilização de um medidor de caudal calibrado é fundamental para a determinação da concentração final.

5.5.6 Calibração do analisador de NO_x

A calibração dos equipamentos de monitorização da qualidade do ar é fundamental para a fiabilidade dos dados obtidos e consiste na introdução de diferentes concentrações de gás no analisador com o objectivo de se proceder ao seu ajuste.

A calibração de um analisador de óxido de azoto implica o ajuste trimestral multi-ponto, isto é, a verificação e reajuste quando lhe são introduzidas diferentes concentrações de gás (recomenda-se cinco pontos e um zero). No entanto a calibração uni-ponto (verificação do zero e de uma concentração-padrão) deverá ser feita com maior regularidade, devido à variação e deriva a que estão sujeitos alguns dos parâmetros internos destes analisadores.

O sistema deverá ser recalibrado sempre que se verifique alguma das seguintes situações: deslocação do equipamento; intervenção no analisador para qualquer tipo de manutenção correctiva e em algumas de natureza preventiva; reparação do equipamento; ou após qualquer interrupção de funcionamento do analisador (mais de dois dias).

A calibração multi-ponto, requer a utilização de padrões de NO (NO em N_2 com grau de impureza (0,05% em NO_2) com concentrações dentro do intervalo de medição dos analisadores e dentro das gamas esperadas. Partindo de gases padrão com concentrações de 50 a 100 ppm, e diluindo com rácios de mistura de 1:100, obtém-se a gama de concentrações utilizadas nos analisadores de NOx (0 a 1000 ppb).

5.5.6.1 Calibração por permeação

O processo de calibração por permeação multi-ponto inicia-se com o ajuste do zero dos três canais (NO, NOx e NO_2), através da introdução no analisador, de ar zero com um nível de impureza inferior a 0,001 ppm de NOx.

Introduzindo uma concentração padrão de NO equivalente a cerca de 80% do final de escala do analisador, o canal de NO é ajustado fazendo corresponder a leitura do analisador à concentração do padrão de NO. O canal de NOx é também ajustado, devendo a leitura do analisador ser igual à soma da concentração padrão do NO e de eventuais impurezas de NO_2 existentes no padrão.

Geram-se cinco concentrações adicionais de NO e registam-se as respostas dos canais de NO e de NOx do analisador para cada concentração. Com estes dados traçam-se as curvas de calibração do NO e do NOx.

A partir do sistema de permeação gera-se uma concentração de NO_2 equivalente a cerca de 80% do final de escala do analisador, ajustando, se necessário, o controlo de *span* do NO_2 do analisador. Registam-se as respostas do NO_2 e do NOx.

Geram-se cinco concentrações adicionais de NO_2 e registam-se as respostas do NO_2 e do NOx para cada concentração. A partir destes dados, traça-se a curva de calibração do NO_2.

Se o conversor de NO_2 para NO tiver uma boa eficiência (superior a 96%), os valores de NOx lidos deverão ser idênticos aos das concentrações de NO_2 introduzidas. Para a verificação da eficiência de conversão, o processo por GPT adiante descrito é o mais adequado.

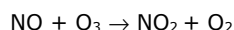
Os factores de correcção determinados são introduzidos no software do equipamento. Quando o equipamento não permite este procedimento, os factores de correcção determinados são aplicados directamente aos valores de medição obtidos.

5.5.6.2 Calibração por GPT

A calibração por GPT inicia-se também com o ajuste do zero dos três canais, a calibração do canal de NO e do canal de NOx, tal como foi descrito no processo anterior.

Seguidamente, gera-se uma concentração de NO_2 equivalente a 80% do final de escala do analisador, introduzindo numa câmara de reacção ozono gerado por uma fonte estável e uma concentração de NO (90% do final de escala) em excesso em relação à concentração gerada de O_3.

A reacção rápida entre o O_3 e o NO na câmara de reacção gera uma quantidade estequiométrica de NO_2, equivalente ao decréscimo verificado na concentração original de NO:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

Assim, o NO_2 resultante corresponderá à diferença entre a concentração inicial de NO e a concentração restante de NO:

$$[NO_2]_{saída} = [NO]_{inicial} - [NO]_{restante}$$

O canal de NO_2 é ajustado fazendo corresponder a leitura do analisador à concentração do NO_2 resultante.

Geram-se cinco concentrações adicionais de NO_2, através da geração de várias concentrações de ozono correspondentes, e registam-se as respostas do NO_2 e do NOx para cada concentração. A partir destes dados, traça-se a curva de calibração do NO_2.

O caudal dos gases de calibração introduzidos na câmara de reacção deve ser sempre superior ao caudal de amostragem do analisador (cerca de 20 % de excesso), de modo que o ar ambiente não seja arrastado e não dê origem a erros no processo de calibração. O colector de saída deve incluir uma saída para o analisador e outra para o excesso de caudal gasoso de forma a assegurar que a entrada no analisador se faça à pressão atmosférica.

A introdução das concentrações padrão deve ser realizada através da entrada da amostragem; as entradas de zero e *span* poderão ser utilizadas para verificações. Os valores lidos numa e noutra situação devem ser idênticos, e caso não o sejam terá de ser verificado o estado de funcionamento das respectivas electroválvulas.
Na calibração uni-ponto deve ajustar-se o valor do zero e da concentração padrão do NO_2, o qual corresponderá a cerca de 80 % do final de escala. Se a alteração dos factores de correcção não for automática usa-se a seguinte relação:

$$K = K' \times \frac{Concentração\ padrão\ introduzida}{Concentração\ lida}$$

Onde:
K´ é o factor de correcção anterior

A eficiência do conversor de NO_2 para NO é fundamental para a fiabilidade dos valores registados e para o equilíbrio das duas vias, quer se calibre o equipamento a partir de sistemas de permeação, quer se calibre através do processo GPT. Como se referiu, para a verificação da eficiência de conversão o processo por GPT é o mais adequado, podendo traduzir-se pela seguinte fórmula:

$$EFICIÊNCIA = \frac{[NO_2]_{convertido}}{[NO_2]_{saída}}$$

A quantidade de NO_2 convertido, $[NO_2]$ conv, para cada ponto, é calculada a partir de:

$$[NO_2]_{conv} = [NO_2]_{saída} - ([NOx]_{inicial} - [NOx]_{restante})$$

Onde:
$[NO_2]$ saída = concentração padrão de NO2 introduzida no analisador (ppb)
[NOx] inicial = leitura do canal de NOx antes da titulação (ppb)
[NOx] restante = leitura do canal de NOx após a titulação (ppb)

Representa-se num gráfico os dados do $[NO_2]$ conv no eixo dos YY e os dados do $[NO_2]_{saída}$ no eixo dos XX e traça-se a curva de eficiência do conversor, Ec. O valor médio de Ec corresponde ao declive da curva multiplicado por 100. A

eficiência do conversor deverá ser igual ou superior a 96 %. Caso contrário, dever-se-á proceder à substituição das cargas do conversor ou a outro tipo de manutenção se for caso disso.

Todos os procedimentos de calibração e/ou manutenção deverão ser registados pelo operador em folhas de registo o que permite, *a posteriori*, a sua verificação e validação por pessoas não directamente envolvidas na operação. Estes registos deverão mencionar, pelo menos: o nome e identificação da estação de medida, a identificação do analisador (modelo e nº de série), a data de calibração e/ou verificação, os valores indicados nos potenciómetros de ajuste após calibração (consoante os modelos) e os valores dos factores de correcção determinados.

Na figura 3-12 está representada a descrição esquemática dos sistemas de calibração utilizados neste tipo de analisadores, quer usando tubos de permeação, quer por GPT.

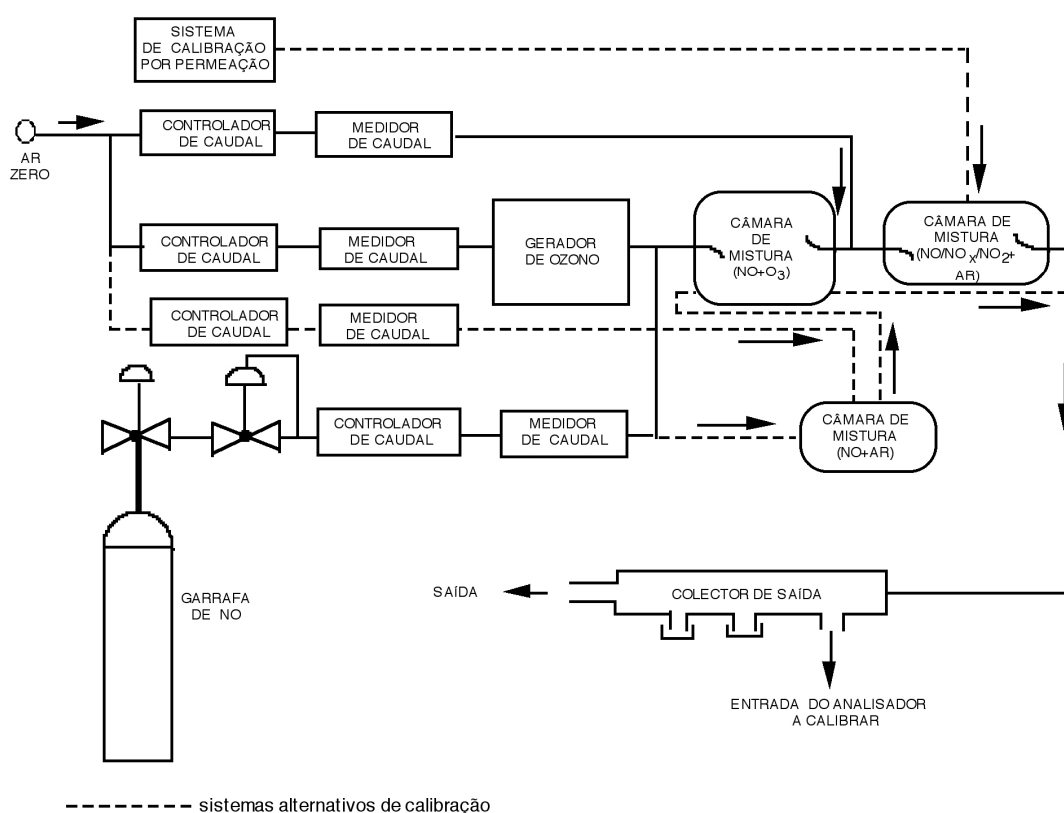



Figura 5-12

Esquema de sistemas de calibração de um analisador de óxidos de azoto (GPT e permeação).

5.5.7 Manutenção do analisador de NO_x

Devem ser verificados os seguintes pontos, ou outros, com a periodicidade indicada, ou outra, de acordo com as especificações do fabricante:

Manutenção quinzenal (*)

- Substituição do filtro PTFE da entrada de amostragem;
- Substituição ou limpeza com ar comprimido dos filtros acrílicos dos ventiladores internos;
- Verificação da temperatura do módulo conversor;

- Substituição do carvão activado e da silicagel de entrada para o gerador de ozono;
- Verificação dos sinais eléctricos, do bloco óptico e do circuito pneumático;
- Calibração uni-pontual.

Manutenção mensal (*)
- Substituição da carga de carvão activado do equipamento.

Manutenção trimestral (*)
- Substituição da carga de carvão activado de protecção da bomba de amostragem;
- Substituição do filtro de entrada do gerador de ozono;
- Limpeza da câmara de reacção e restritores;
- Calibração multi-ponto com padrão primário ou de transferência.

Manutenção semestral (*)
- Controlo da eficácia do gerador de ozono;
- Substituição dos *o´rings* do gerador de ozono;
- Verificação dos caudais com eventual manutenção da bomba de amostragem;
- Substituição do carvão e da silica-gel do filtro de ar zero do banco de permeação.

Manutenção anual (*)
- Substituição da carga de molibdénio (conversor químico);
- Verificação da estanquicidade do circuito pneumático;
- Limpeza do filtro/restritor de caudal do banco de permeação.

Manutenção a realizar sempre que necessário (*)
- Limpeza (**) completa das câmaras de reacção, restritores, gerador de ozono, circuito pneumático etc. e verificação de todos os parâmetros eléctricos;
- Limpeza de todo o sistema de amostragem;
- Substituição da membrana ou paletas da bomba caso haja ruptura (diminuição de caudal);
- Substituição do tubo de permeação (depende da utilização).

(*) consoante o modelo de equipamento e especificações do fabricante
(**) a limpeza das câmaras de reacção e restritores implica a recalibração

5.5.8 Cooperação com o ERLAP para calibração de analisadores de NO_x de superfície

O LRA-QAR participa anualmente em exercícios de intercomparação de analisadores de óxidos de azoto de superfície, a fim de manter uma cadeia de rastreabilidade das medições, no ERLAP, em Ispra.

5.6 Amostragem e determinação de dióxido de enxofre no ar ambiente

5.6.1 Introdução

O método adoptado para medições em contínuo para a determinação de dióxido de enxofre no ar ambiente é o da fluorescência UV. Este método é equivalente ao método da pararosanilina utilizado para medições pontuais.

O método da fluorescência UV segue os princípios estabelecidos na Norma EN 14212:2005, no Anexo VI da Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho e no Anexo XI do Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril.

5.6.2 Campo de aplicação

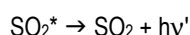
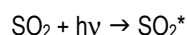
Este método aplica-se a medições contínuas de dióxido de enxofre no ar ambiente. A gama de medida dos equipamentos utilizados situa-se, geralmente, entre 0 e 1000 ppb.

5.6.3 Princípio

O princípio do método baseia-se na detecção da fluorescência emitida pelas moléculas de dióxido de enxofre depois de irradiadas por luz ultravioleta de um dado comprimento de onda.

Dentro da câmara a amostra de ar é irradiada por luz ultravioleta com um comprimento de onda de cerca de 214 nm, para o qual é máxima a absorção pelas moléculas de dióxido de enxofre. As moléculas de SO_2, adquirindo um estado electronicamente excitado, regressam ao estado fundamental emitindo radiação característica, segundo as seguintes reacções:

$$SO_2 + h\nu \rightarrow SO_2^*$$

$$SO_2^* \rightarrow SO_2 + h\nu'$$

A energia reemitida $h\nu'$ é inferior à energia inicial $h\nu$ sendo o comprimento de onda λ' da radiação de fluorescência UV muito mais elevado que o da radiação UV proveniente da fonte emissora. A intensidade F da radiação de fluorescência UV é dada pela lei de Beer-Lambert sendo proporcional à concentração de SO_2 presente:

$$F = k\,[SO_2]$$

A amostra é introduzida na célula de medida, que é atravessada pela radiação UV com comprimento de onda compreendido entre 210 e 230 nm. A radiação UV emitida por fluorescência com comprimento de onda compreendido entre 240 e 420 nm é filtrada e convertida em sinal eléctrico por um tubo fotomultiplicador.

As interferências relativas à presença de gases que poderiam apresentar fluorescência, tais como hidrocarbonetos aromáticos, são eliminadas através de um dispositivo apropriado que permite a filtração óptica destes gases.

É apresentado na Figura 5-13 o esquema do sistema de medição de um analisador de dióxido de enxofre por fluorescência.

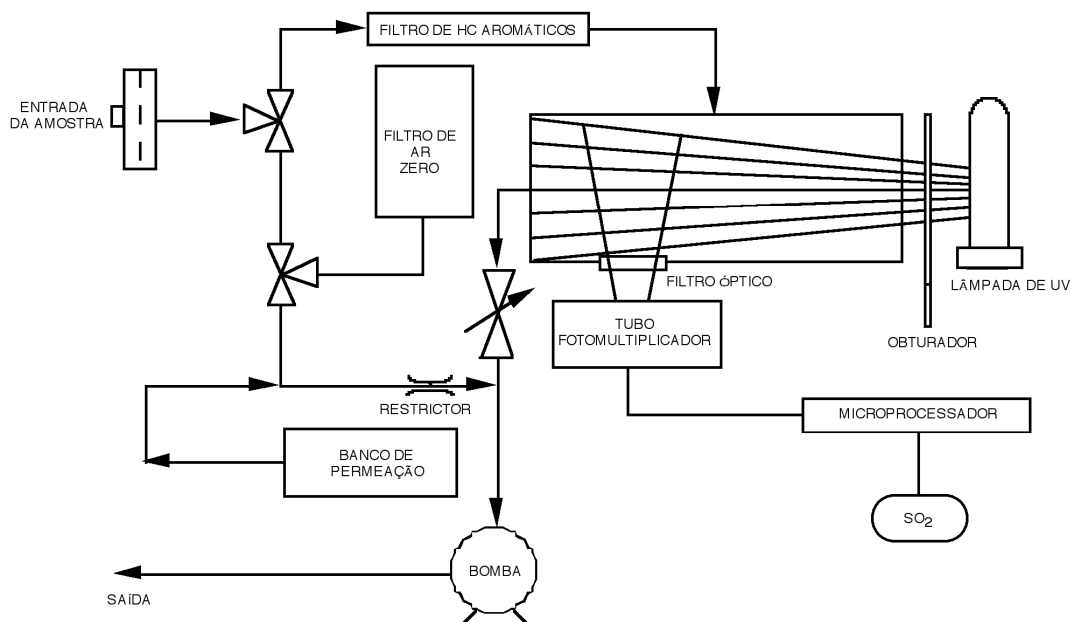



Figura 5-13
Esquema do sistema de medição de um analisador de dióxido de enxofre.

5.6.4 Materiais e acessórios

5.6.4.1 Sistema de amostragem

O sistema de amostragem para medição deste tipo de poluente terá de ser feito de material não reactivo ao dióxido de enxofre, como *teflon* ou vidro. A extensão das linhas de amostragem deverá ser a mais curta possível, para que o tempo de residência das amostras seja reduzido a um máximo de 10 segundos.

Todo o sistema deverá ser regularmente inspeccionado e limpo, com maior ou menor frequência, consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem.

O formato da cabeça de amostragem deverá impedir a admissão de água e de outros elementos estranhos à amostra.

5.6.4.2 Filtros de entrada de amostragem

Antes da entrada da amostra de ar no circuito pneumático do analisador, esta deverá passar através de um filtro para remoção das partículas.

Este filtro deverá ser igualmente de material não reactivo ao dióxido de enxofre, como *teflon*, e terá de ser substituído regularmente consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem. Como regra geral, o período para substituição dos filtros deve ser de 15 dias, e nunca superior a um mês.

5.6.5 Equipamento

5.6.5.1 Analisador de SO_2 por fluorescência

Um analisador de dióxido de enxofre deverá ter as seguintes especificações técnicas:

Gama de medida	0 a 500 ou 0 a 1000 ppb
Limite de detecção	≤ 1 ppb
Instabilidade de zero	≤ 1 ppb por dia; ≤ 2 ppb por semana
Instabilidade de span	≤ 1 % por semana
Sinal de saída	0 a 1 V; 0 a 10 V; 0 a 20 mA; 4 a 20 mA
Saída digital	RS 232-C ou RS 422 (opcional)

5.6.5.2 Equipamento para calibração

A calibração de um analisador de dióxido de enxofre requer a utilização do seguinte equipamento suplementar:

- padrão de SO_2 (garrafa ou tubo de permeação) certificado;
- fonte de ar zero com grau de pureza ≥ 99,99999 %;
- sistema de diluição de gases calibrado;
- medidor de caudais calibrado.

A calibração de campo de um analisador de dióxido de enxofre será efectuada com recurso a um padrão de SO_2 e a uma fonte de ar zero que poderá ser de geração interna ou externa (sistema de filtração de ar ambiente ou garrafa de ar reconstituído) em que o SO_2 eventualmente existente seja inferior a 0,001 ppm.

O SO_2 necessário para a calibração poderá ser gerado através de tubos de permeação ou ser fornecido em garrafas sob pressão.

A calibração através de tubos de permeação requer a utilização de um sistema de permeação externo; o analisador poderá ter um sistema de permeação incorporado que servirá para efectuar apenas verificações periódicas.

Os tubos de permeação ou garrafas de SO_2 utilizados terão de ser certificados.

A calibração realizada com recurso a tubos de permeação deve utilizar um sistema de calibração externo. Os tubos de permeação terão de ser certificados para a temperatura à qual vão ser posteriormente utilizados. Para garantir uma taxa de emissão fixa do tubo de permeação este tem de estar a uma temperatura constante. Os caudais de ar de arrasto têm de ser medidos e controlados com o rigor que permita a obtenção de uma concentração final constante. Assim quer a temperatura das câmaras de permeação, quer os caudais da câmara de diluição têm de ser calibrados com uma periodicidade a estabelecer de acordo com o uso e a experiência adquirida (p.ex., 1 ano).

As calibrações dinâmicas multi-ponto dos analisadores de dióxido de enxofre implicam a utilização de pelo menos cinco pontos de concentração padrão e de um zero, pelo que é necessário dispor de um sistema de diluição de gases, quer para calibrações feitas com tubos de permeação, quer para calibrações efectuadas com garrafas de SO_2. A vantagem do uso de um sistema de diluição é a possibilidade de obtenção de diferentes concentrações dispondo-se de um único padrão certificado.

Nas calibrações multi-ponto, em que o rigor das concentrações geradas por diluição é fundamental, é necessário dispor de um medidor de caudal associado ao sistema de diluição, para a medição dos caudais de ar zero e do SO_2 presentes.

5.6.6 Calibração do analisador de SO_2

A calibração dinâmica de um analisador de dióxido de enxofre, implica a calibração trimestral multi-ponto, isto é, a verificação e reajuste da sua sensibilidade quando lhe são introduzidas diferentes concentrações de gases (um zero e pelo menos cinco valores de concentrações padrão até 90 % do fim de escala).

No entanto, terá de ser feita com maior regularidade a calibração uni-ponto (um valor de zero e outro de concentração padrão) devido à variação e deriva a que estão sujeitos alguns dos parâmetros internos destes analisadores.

As calibrações dinâmicas multi-ponto são realizadas a partir de um padrão de concentração elevada, certificada (entre os 50 e os 100 ppm para um factor de diluição de 1:100). Nas verificações e calibrações uni-ponto, deverão ser ajustados os níveis de zero e do valor da concentração de referência (a cerca de 80 % do fim de escala, isto é, a cerca de 800 ppb).

Numa calibração, a introdução da concentração padrão deverá ser realizada preferencialmente através da entrada da amostragem, embora a entrada de *span* possa igualmente ser utilizada para verificações.

A alteração dos factores de correcção faz-se automaticamente se a calibração for automática. Se o processo de calibração for manual, isto é, se for efectuado a partir da resposta do equipamento à concentração padrão introduzida, usa-se a seguinte relação:

$$K = K' \cdot \frac{concentração\ introduzida}{concentração\ lida}$$

Onde:
K´ é o factor de correcção anterior.

Quando o equipamento não permite a alteração do factor de correcção, os factores de correcção determinados são aplicados directamente aos valores de leitura obtidos.

Estes analisadores terão de ser necessariamente recalibrados sempre que se verifiquem as seguintes situações: após deslocação do equipamento; após intervenção no analisador para qualquer tipo de manutenção correctiva e em algumas de natureza preventiva; após reparação do equipamento; ou a seguir a qualquer interrupção de funcionamento do analisador (mais de dois dias).

O caudal dos gases de calibração introduzidos na câmara deve ser sempre superior ao caudal de amostragem do analisador (cerca de 20 % de excesso), de modo que o ar ambiente não seja arrastado, e não dê origem a erros no processo de calibração. O colector de saída deve incluir uma saída para o analisador e outra para o excesso de caudal gasoso de forma a assegurar que a entrada no analisador se faça à pressão atmosférica.

Todos os procedimentos de calibração e/ou manutenção deverão ser registados pelo operador em fichas próprias, o que permite *a posteriori* a sua verificação e validação por pessoas não directamente envolvidas na operação. Estes registos deverão mencionar, pelo menos: o nome e identificação da estação de medida, a identificação do analisador (modelo e nº de série), a data de calibração e/ou verificação, os valores indicados nos potenciómetros de ajuste após calibração (consoante os modelos) e os valores dos factores de correcção determinados.

Na Figura 5-14 está representado um esquema de calibração utilizado neste tipo de analisadores.

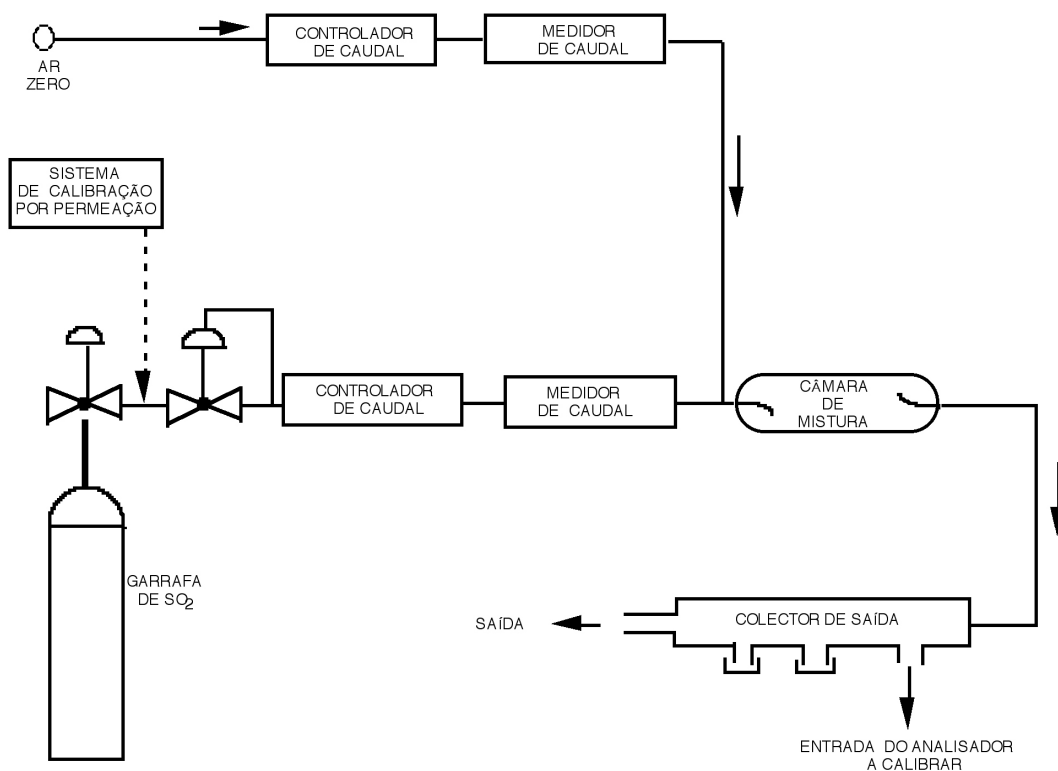



Figura 5-14
Sistema de calibração de um analisador de dióxido de enxofre.

5.6.7 Manutenção do analisador de SO_2

Devem ser verificados os seguintes pontos, ou outros, com a periodicidade indicada, ou outra, de acordo com as especificações do fabricante:

Manutenção quinzenal (*)
- Substituição do filtro PTFE da entrada de amostragem;
- Substituição ou limpeza com ar comprimido dos filtros acrílicos dos ventiladores internos;
- Verificação dos sinais eléctricos, do bloco óptico e do circuito pneumático;
- Calibração uni-ponto.

Manutenção trimestral (*)
- Calibração multi-ponto com padrão primário ou de transferência.

Manutenção semestral (*)
- Substituição do filtro de zero (purafil e carvão activado);
- Substituição do filtro de entrada do banco de permeação;

- Limpeza com álcool do filtro inox do restritor de caudal;
- Verificação do estado da membrana da bomba e se necessário proceder à sua substituição.

Manutenção a realizar sempre que necessário (*)

- Substituição ou reajuste da lâmpada UV;
- Limpeza da câmara de reacção (**);
- Reajuste electrónico do sinal de UV;
- Substituição do tubo de permeação;
- Limpeza de todo o sistema de amostragem.

(*) consoante o modelo de equipamento e especificações do fabricante
(**) a limpeza da câmara só deve ser feita por pessoal habilitado

Entende-se por pessoal habilitado, quem recebeu formação técnica do fabricante do equipamento, ou lhe foi ministrada formação por técnicos com experiência demonstrada.

5.6.8 Cooperação com o ERLAP para calibração de analisadores de SO_2 de superfície

O LRA-QAR participa anualmente em exercícios de intercomparação de calibrações de analisadores de dióxido de enxofre de superfície, a fim de manter uma cadeia de rastreabilidade das medições.

5.7 Amostragem e determinação de monóxido de carbono no ar ambiente

5.7.1 Introdução

O método de análise adoptado como método de referência para a determinação do monóxido de carbono baseia-se na fotometria de infravermelhos não-dispersiva.

Este método segue os princípios estabelecidos na Norma EN 14626:2005, no Anexo VI da Directiva 2008/50/CE e no Anexo XI do Decreto-Lei nº 111/2002, de 16 de Abril.

5.7.2 Campo de aplicação

Este método aplica-se a medições contínuas de monóxido de carbono, no ar ambiente. A gama de medida dos equipamentos utilizados situa-se entre 0 e 50 ou 0 e 100 ppm.

5.7.3 Princípio

O princípio de funcionamento do equipamento que mede CO, fotómetro de infravermelhos não-dispersivo, baseia-se na absorção da radiação infravermelha pelas moléculas de monóxido de carbono, cujo espectro de absorção é máximo para um comprimento de onda de 4,7 µm. Neste processo de medição automático, a amostra de ar é aspirada por uma bomba localizada a montante do circuito pneumático do equipamento, e depois admitida numa câmara de medida, com caudais que poderão variar entre 1,2 até 2 litros por minuto, consoante o fabricante.

A radiação infravermelha emitida por uma fonte estável é dirigida à câmara de medida onde havia sido introduzida a amostra de ar ambiente. O monóxido de carbono existente na amostra contida nessa câmara, absorve a radiação infravermelha correspondente à sua frequência característica. A detecção faz-se com base na diferença entre a energia da radiação que passa através da célula de referência e a energia da radiação que passa através da câmara que contém a amostra. A energia absorvida é convertida em calor o que origina uma expansão seguida da contracção do gás. A diferença de temperatura e pressão é detectada, compensada electronicamente e amplificada obtendo-se o sinal de saída que, por sua vez, é proporcional à concentração do monóxido de carbono presente na amostra.

É apresentado na Figura 5-15 um esquema do sistema de medição de um analisador de monóxido de carbono por fotometria de infravermelhos não dispersiva.

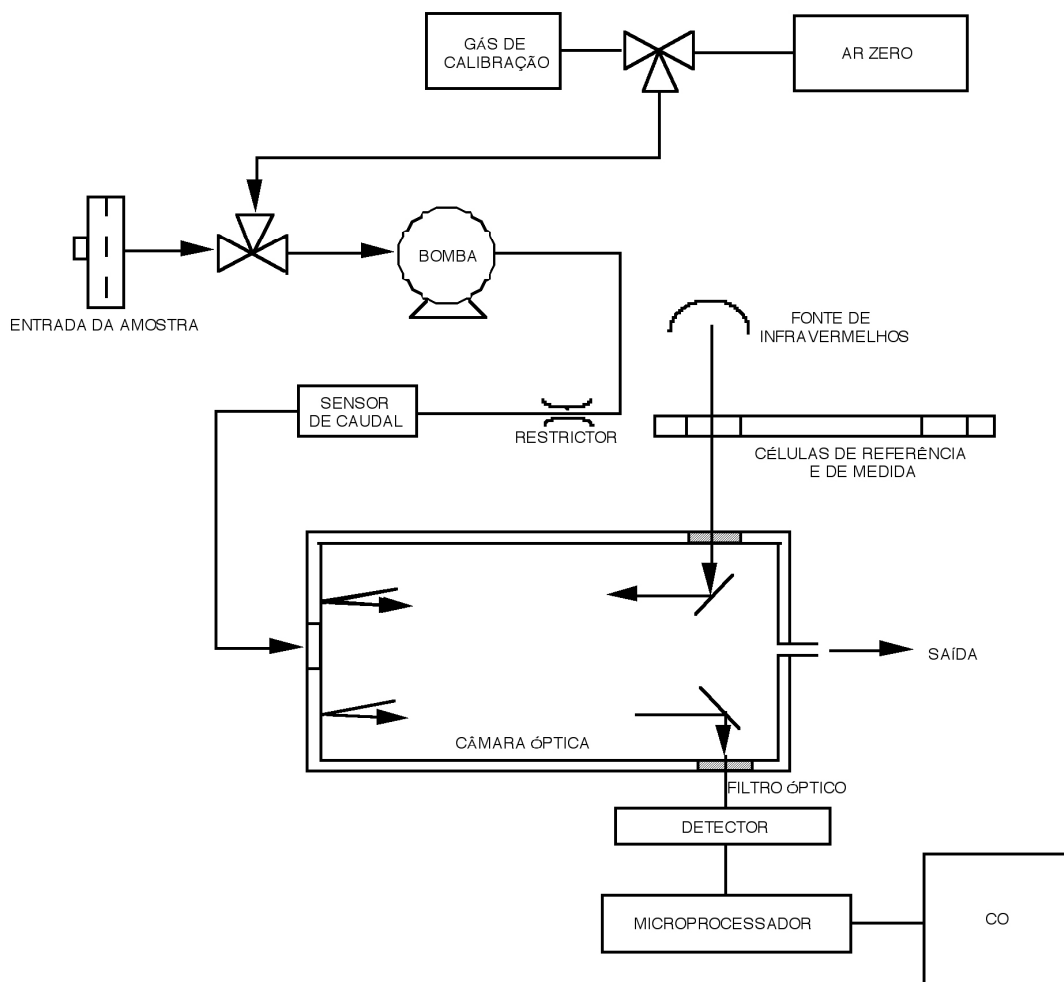



Figura 5-15
Sistema de medição de um analisador de monóxido de carbono.

5.7.4 Materiais e acessórios

5.7.4.1 Sistema de amostragem

Todo o sistema de amostragem deverá ser constituído de material inerte, como teflon ou vidro. A extensão das linhas de amostragem deverá ser a mais curta possível para que o tempo de residência das amostras seja reduzido, a fim de evitar a degradação da amostra.

Todo o sistema de amostragem deve ser regularmente inspeccionado e limpo, com maior ou menor frequência consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem.

O formato da cabeça de amostragem deverá impedir a admissão de água e de outros elementos estranhos à amostra.

5.7.4.2 Filtros de entrada de amostragem

Antes da amostra de ar dar entrada no circuito pneumático do analisador, deverá passar através de um filtro, para remoção das partículas que eventualmente possa conter.

Este filtro deverá ser de material não reactivo ao monóxido de carbono, como teflon, e terá de ser substituído regularmente consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem. Como regra geral, o período para substituição dos filtros é de 15 dias. Nunca deve ser superior a um mês.

5.7.5 Equipamento

5.7.5.1 Analisador de CO por fotometria de infravermelhos

O analisador de monóxido de carbono de medição em contínuo deverá ter as seguintes especificações técnicas:

Gama de medida	0 a 50 ou 0 a 100 ppm
Limite de detecção	≤ 0,1 ppm
Instabilidade de zero	≤ 0,2 ppm por dia
Instabilidade de *span*	≤ 1 % por semana
Sinal de saída	0 a 1 V; 0 a 10 V; 0 a 20 mA; 4 a 20 mA
Saída digital	RS 232-C ou RS 422 (opcional)

5.7.5.2 Equipamento para calibração

A calibração de um analisador de monóxido de carbono requer a utilização do seguinte equipamento suplementar:

- padrão de CO (garrafa) certificado;
- fonte de ar zero com grau de pureza ≥ 99,99999 %;
- sistema de diluição de gases calibrado;
- medidor de caudais calibrado.

Para se calibrar um analisador de monóxido de carbono é necessário gás monóxido de carbono contido em garrafa sob pressão, com uma concentração certificada por uma entidade competente, e ar zero, originário de um sistema de filtração do ar ambiente ou de garrafa, com grau de pureza elevado, no qual a concentração máxima de CO que possa existir, seja inferior a 0,02 ppm.

Para que uma calibração seja correctamente realizada, é necessário haver um controlo rigoroso sobre os caudais gasosos presentes, os quais devem manter-se constantes durante a diluição. A utilização de um medidor de caudal calibrado é fundamental para a determinação da concentração final.

A calibração de um analisador de CO pode ser do uni-ponto ou multi-ponto. Para uma calibração dinâmica multi-ponto é necessário dispor de um sistema de diluição de gases, que permita a geração de várias concentrações de CO a partir de uma concentração mais elevada, misturando-a com ar zero na proporção requerida (por exemplo para um factor de diluição de 1:100).

5.7.6 Calibração do analisador de CO

A periodicidade da calibração multi-ponto é trimestral. No entanto, a calibração uni-ponto deve ser efectuada com maior regularidade, devido à variação e deriva a que estão sujeitos alguns dos parâmetros internos destes analisadores.

Estes analisadores terão de ser necessariamente recalibrados sempre que se verifiquem as seguintes situações: deslocação do equipamento; intervenção no analisador para qualquer tipo de manutenção correctiva e em algumas de natureza preventiva; reparação do equipamento e após qualquer interrupção de funcionamento do analisador (mais de dois dias).

As garrafas de gás de calibração deverão conter CO em ar de preferência quando se utilizam em baixas concentrações, ou CO em N_2 se as concentrações requeridas forem mais elevadas a fim de permitirem grandes diluições.

Para uma calibração uni-ponto ou multi-ponto, a introdução da concentração padrão deve ser realizada através da entrada da amostragem, embora a entrada de span possa igualmente ser utilizada para verificações.

O caudal dos gases de calibração introduzidos na câmara deve ser sempre superior ao caudal de amostragem do analisador (cerca de 20 % de excesso), de modo que o ar ambiente não seja arrastado e não dê origem a erros no processo de calibração. O colector de saída deve incluir uma saída para o analisador e outra para o excesso de caudal gasoso de forma a assegurar que a entrada no analisador se faça à pressão atmosférica.

Nas calibrações uni-ponto, deverão ser ajustados no analisador os níveis de zero e do valor do gás de referência (a cerca de 80 % do fim de escala, isto é, a cerca de 40 ou 80 ppm, consoante a escala seleccionada de 50 ou de 100 ppm), e se a calibração for multi-ponto os restantes níveis serão determinados e espaçados entre si, entre os limites de zero e de 90 % do fim de escala.

A alteração dos factores de correcção faz-se automaticamente se a calibração for automática. Se o processo de calibração for manual, isto é, se for efectuada a partir da resposta do equipamento à concentração padrão introduzida, usa-se a seguinte relação:

$$K = K' \cdot \frac{concentração\ introduzida}{concentração\ lida}$$

Onde:
K´ é o factor de correcção anterior.

Quando o equipamento não permite a alteração do factor de correcção, os factores de correcção determinados são aplicados directamente aos valores obtidos.

Todos os procedimentos de calibração e/ou manutenção deverão ser registados pelo operador, em fichas próprias, o que permite, *a posteriori*, a sua verificação e validação por pessoas não directamente envolvidas na operação. Estes registos deverão mencionar, pelo menos: o nome e identificação da estação de medida, a identificação do analisador (modelo e nº de série), a data de calibração e/ou verificação, os valores indicados nos potenciómetros de ajuste após calibração (consoante os modelos) e os valores dos factores de correcção determinados.

Na Figura 5-15 está representado o esquema de calibração utilizado neste tipo de analisadores.

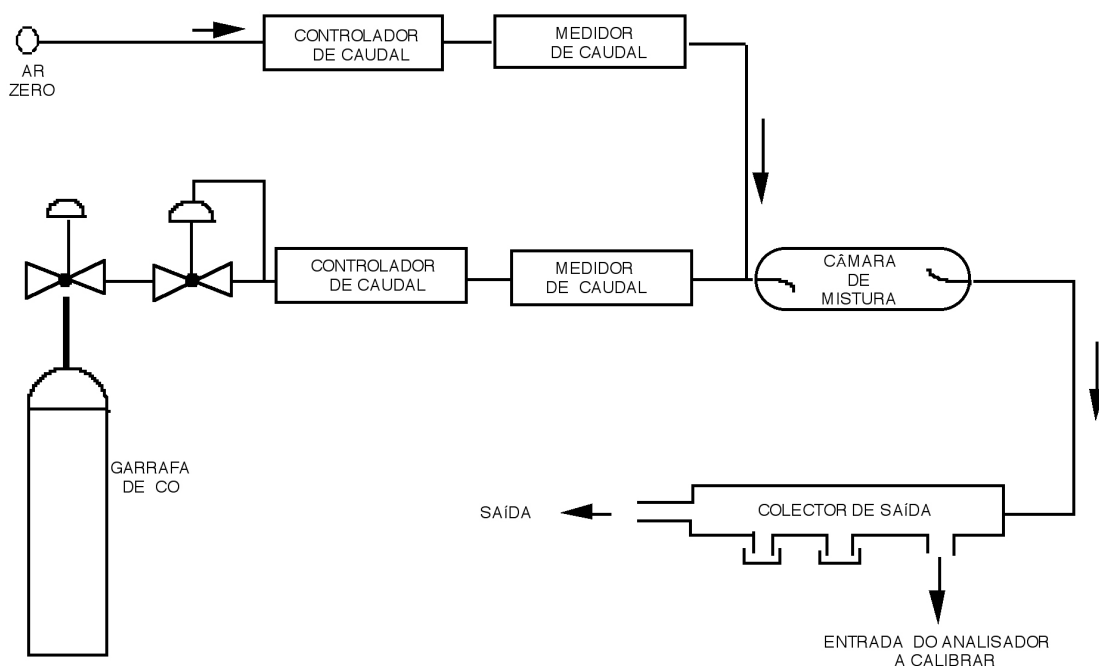



Figura 5-16

Esquema do sistema de calibração do analisador de monóxido de carbono.

5.7.7 Manutenção do analisador de CO

Devem ser verificados os seguintes pontos, ou outros, com a periodicidade indicada, ou outra, de acordo com as especificações do fabricante:

Manutenção quinzenal (*)
- Substituição do filtro PTFE da entrada de amostragem;
- Substituição, ou limpeza com ar comprimido dos filtros acrílicos dos ventiladores internos;
- Controlo geral dos sinais eléctricos;
- Controlo do bloco óptico e do sistema pneumático;
- Calibração uni-ponto.

Manutenção trimestral (*)
- Calibração multi-ponto com padrão primário ou de transferência.

Manutenção semestral (*)
- Substituição do paládio do filtro interno de zero;
- Limpeza do restritor com álcool;
- Verificação do estado da membrana da bomba e proceder à sua substituição se necessário.

Manutenção anual (*)
- Limpeza do bloco óptico (**).

Manutenção a realizar sempre que necessário (*)

- Limpeza de todo o sistema de amostragem;
- Substituição da fonte de infravermelhos se os valores dos sinais de medida e de referência estiverem demasiado próximos dos limites;
- Realinhamento do percurso óptico (**);
- Verificação e/ ou substituição do motor chopper;
- Reajuste do coeficiente de correcção em energia de tensão (nos modelos em que se justifique) e consequente calibração;
- Reajuste dos sinais de medida.

(*) consoante o modelo de equipamento e especificações do fabricante
(**) esta manutenção só deverá ser feita por pessoal habilitado

Entende-se por pessoal habilitado, quem recebeu formação técnica do fabricante do equipamento, ou lhe foi ministrada formação por técnicos das estações, com experiência demonstrada.

5.7.8 Cooperação com o ERLAP para calibração de analisadores de CO de superfície

O LRA-QAR participa anualmente em exercícios de intercomparação de calibrações de analisadores de monóxido de carbono de superfície, a fim de manter uma cadeia de rastreabilidade das medições.

5.8 Amostragem e determinação de hidrocarbonetos totais, metânicos e não metânicos no ar ambiente

5.8.1 Introdução

Para determinação dos compostos orgânicos (genericamente designados de hidrocarbonetos, HC) no estado gasoso em baixas concentrações no ar ambiente, o método mais utilizado para medições automáticas em contínuo é o da detecção por ionização de chama (FID).

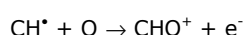
Este é um método universal cuja fiabilidade foi já demonstrada. Mediante esta técnica é possível medir de forma contínua e em separado as concentrações dos hidrocarbonetos totais (THC – Total Hidrocarbons), do metano (CH_4) e dos hidrocarbonetos não metânicos (nMHC - non Methan Hidrocarbons).

5.8.2 Campo de aplicação

Este método aplica-se a medições contínuas de hidrocarbonetos no ar ambiente. A gama de medida dos equipamentos utilizados situa-se entre 0 e 10, 0 e 50, 0 e 100, 0 e 500 e de 0 a 1000 ppm.

5.8.3 Princípio

A detecção por ionização de chama baseia-se no princípio segundo o qual se formarão radicais de $CH^\bullet$, $CH_2^\bullet$, $CH_3^\bullet$ sempre que se introduzirem compostos orgânicos numa chama alimentada por hidrogénio puro diluído com gás inerte. Aqueles radicais em contacto com o oxigénio do ar geram uma quantidade de iões traduzida pela reacção:

$$CH^\bullet + O \rightarrow CHO^+ + e^-$$

Na ausência de HC a quantidade de iões é praticamente insignificante e estável, não existindo praticamente ruído de fundo.

A resposta molar definida será proporcional ao número de átomos de carbono da molécula, o que quer dizer que os compostos orgânicos de maior peso molecular são aqueles que maior resposta darão. Por exemplo, uma molécula de C_3H_8 terá uma resposta três vezes superior à de uma molécula de CH_4.

As amostras de ar ambiente são dirigidas, através de um pequeno difusor, para uma câmara de combustão, tendo sido previamente separadas em duas vias. Na primeira via, a amostra é introduzida directamente na câmara de ionização sendo detectados os THC nela existentes; na segunda via, a amostra passa por um filtro catalítico onde são eliminados todos os hidrocarbonetos excepto o metano. Os hidrocarbonetos não metânicos são obtidos por diferença entre os hidrocarbonetos totais e o metano (THC - CH_4 = nMHC).

Em ambos os casos, os hidrocarbonetos que se encontram na amostra e que alcançam a chama alimentada pela mistura de hidrogénio e ar, formam radicais de carbono durante o processo de combustão. A corrente de iões criada por um potencial eléctrico entre o difusor que mantém a chama e o colector de iões é proporcional à quantidade de HC existentes na amostra. Esta corrente é medida por um electrómetro ligado a um registador de voltagem que detecta e

regista o aumento do número de iões resultantes da chama, e uma vez amplificada produz um sinal eléctrico proporcional à concentração de HC.

Os analisadores de hidrocarbonetos medem em modo contínuo: apenas THC, se a amostra for dirigida directamente para o FID; apenas CH_4, se a amostra passar previamente pelo conversor catalítico para eliminação de todos os nMHC; ou poderá medir todos eles (THC, CH_4 e nMHC) em medição cíclica dos dois modos anteriores.

É apresentado na Figura 5-17 o esquema do sistema de medição de um analisador de hidrocarbonetos utilizando o método de detecção por FID atrás descrito.

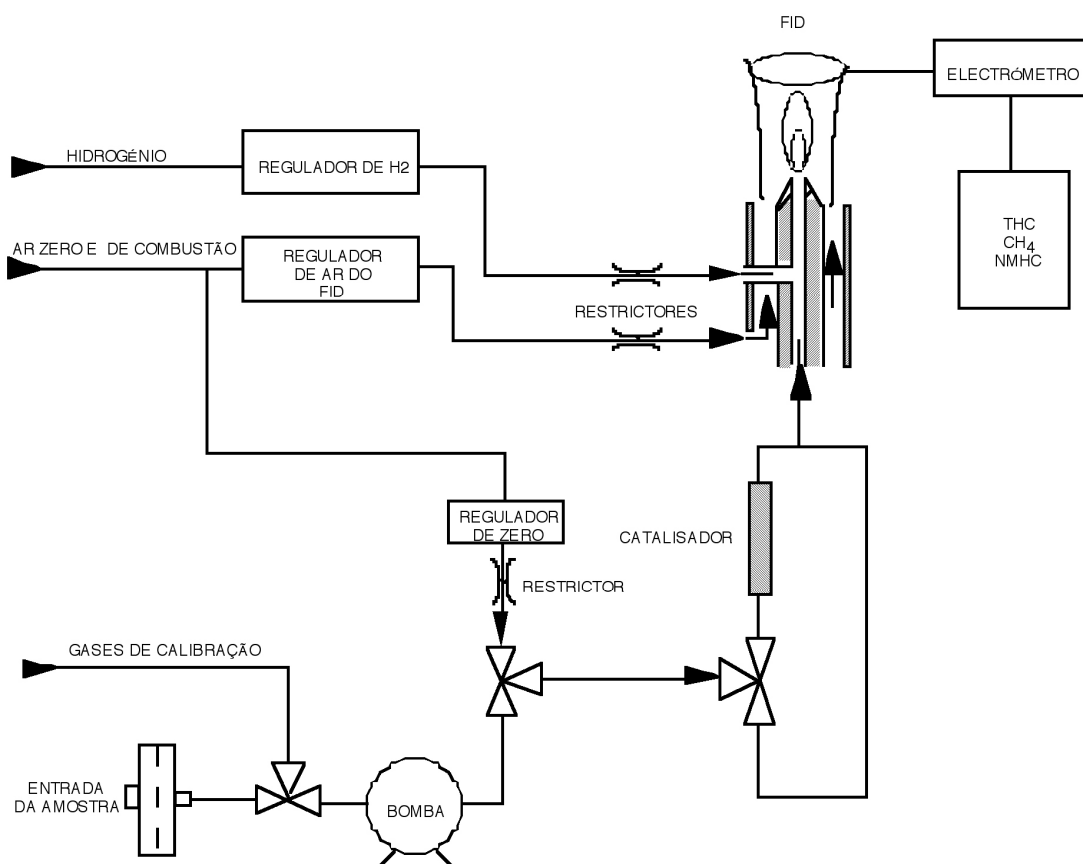



Figura 5-17

Esquema do princípio de funcionamento de um analisador em contínuo de hidrocarbonetos totais.

5.8.4 Materiais e acessórios

5.8.4.1 Sistema de amostragem

O material utilizado no sistema de amostragem terá de ser inerte aos HC, como *teflon* ou vidro. O tempo de residência das amostras deverá ser reduzido ao mínimo, pelo que a extensão das linhas de amostragem deverá ser a mais curta possível.

Todo o sistema de amostragem deve ser regularmente limpo de poeiras, com maior ou menor frequência consoante o nível de concentração no local de amostragem.

O formato da cabeça de amostragem deverá impedir a admissão de água, e de outros elementos estranhos à amostra.

5.8.4.2 Filtros de entrada de amostragem

Antes da entrada da amostra de ar no circuito pneumático do analisador, esta deverá passar através de um filtro para remoção das partículas existentes.

Este filtro deverá ser inerte aos HC, como *teflon*, e terá de ser substituído regularmente consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem. Como regra geral, o período para substituição dos filtros é de 15 dias. Nunca deve ser superior a um mês.

5.8.5 Equipamento

5.8.5.1 Analisador de HC por ionização de chama

Um analisador de hidrocarbonetos deverá ter as seguintes especificações técnicas (*):

Gama de medida:	0 a 10, 0 a 50, 0 a 100, 0 a 500 ou 0 a 1000 ppm;
Limite de detecção:	≤ 1 ppb;
Sinal de saída:	0 a 1 V; 0 a 10 V; 0 a 20 mA; 4 a 20 mA;
Forno conversor selectivo de THC e nMHC:	Opcional;
Saída digital:	RS 232-C ou RS 422 (opcional).

(*) os equipamentos deste tipo podem possuir especificações técnicas bastante diferenciadas, que deverão ser analisadas caso a caso, quando se proceder a consultas de mercado

5.8.5.2 Equipamento para calibração

A calibração de um analisador de hidrocarbonetos requer a utilização do seguinte equipamento suplementar:

- mistura padrão de CH_4 e C_3H_8 (garrafa) certificada;
- fonte de ar zero com grau de pureza ≥ 99,99999 %;
- sistema de diluição de gases calibrado;
- medidor de caudais calibrado.

Os gases em garrafa utilizados para calibração deste tipo de analisadores deverão ser misturas de CH_4 com outro tipo de hidrocarbonetos como propano (C_3H_8) ou isobutano (C_4H_{10}) em ar, com concentrações certificadas por uma entidade competente. O ar zero (isento de hidrocarbonetos) poderá ser proveniente de um sistema de filtração do ar ambiente ou de uma garrafa contendo ar reconstituído sob pressão.

Para assegurar um maior rigor nos valores monitorizados, além das calibrações uni-ponto, deverão ser feitas calibrações multi-ponto, com vários pontos distribuidos equitativamente pela escala de medida, pelo que é necessário usar um sistema de diluição de gases.

Para que uma calibração multi-ponto seja correctamente realizada, é necessário haver um controlo rigoroso sobre os caudais gasosos presentes, os quais devem manter-se constantes durante a diluição. A utilização de um medidor de caudal calibrado é fundamental para a determinação da concentração final.

5.8.6 Calibração do analisador de HC

Nas verificações e/ou calibrações uni-ponto, deverão ser verificados e/ou ajustados os níveis de zero e da concentração dos gases de referência (a cerca de 80 % do fim de escala); se a calibração for multi-ponto serão determinados seis níveis, entre os limites de zero e de 90 % do fim de escala: zero, 15 %, 30 %, 45 %, 60 %, 75 % e 90 % do fim de escala.

As calibrações multi-ponto destes analisadores devem ser realizadas pelo menos duas vezes por ano. No entanto, a verificação ou calibração uni-ponto terá de ser feita com maior regularidade (pelo menos mensalmente) devido à variação e deriva a que estão sujeitos alguns dos parâmetros internos destes analisadores. O ajuste do valor zero do analisador deve ser feito com maior frequência, de preferência em ciclos automáticos inferiores a 24 horas.

Estes analisadores terão de ser necessariamente recalibrados sempre que se verifiquem as seguintes situações: após deslocação do equipamento; após intervenção no analisador para qualquer tipo de manutenção correctiva e em algumas de natureza preventiva; após reparação do equipamento; ou a seguir a qualquer interrupção de funcionamento do analisador (mais de dois dias).

A entrada dos gases de calibração pode ser feita através da entrada de *span* ou, preferencialmente, através da entrada de amostragem, ambas localizadas na parte posterior do analisador.

O caudal dos gases de calibração introduzidos na câmara deve ser sempre superior ao caudal de amostragem do analisador (cerca de 20 % de excesso), de modo que o ar ambiente não seja arrastado e não dê origem a erros no processo de calibração. O colector de saída deve incluir uma saída para o analisador e outra para o excesso de caudal gasoso de forma a assegurar que a entrada no analisador se faça à pressão atmosférica.

As concentrações de C_3H_8 introduzidas no equipamento e lidas em equivalentes de metano, resultam numa concentração três vezes superior, dada a diferença do número de átomos de carbono em cada molécula (3 e 1 respectivamente). Assim, tomando como exemplo a calibração de um analisador numa gama de 10 ppm, para calibrarmos a 80 % do fim de escala, a soma de concentrações do C_3H_8 e do CH_4 deverá ser de cerca de 8 ppm. Portanto, se a concentração do CH_4 é de 2 ppm, a concentração do C_3H_8 dessa mesma mistura terá de ser também de 2 ppm porque 2 ppm (CH_4) + 2 ppm (C_3H_8) x 3 = 8 ppm.

A alteração dos factores de correcção, K_1 para o canal de metânicos e K_2 para o canal de não metânicos, faz-se automaticamente, se a calibração for automática. Se o processo de calibração for manual, isto é, se for efectuada a partir da resposta do equipamento à concentração padrão introduzida, usa-se a seguinte relação:

$$K = K' \times \frac{concentração\ introduzida}{Concentração\ lida}$$

Onde:
K´ é o factor de correcção anterior.

Quando o equipamento não permite a alteração do factor de correcção, os factores de correcção determinados são aplicados directamente aos valores obtidos.

Todos os procedimentos de calibração e/ou manutenção deverão ser registados pelo operador em fichas próprias, o que permite *a posteriori* a sua verificação e validação por pessoas não directamente envolvidas na operação. Estes registos deverão mencionar, pelo menos: o nome e identificação da estação de medida, a identificação do analisador (modelo e nº de série), a data de calibração e/ou verificação, os valores indicados nos potenciómetros de ajuste após calibração (consoante os modelos) e os valores dos factores de correcção determinados.

Na Figura 5-18 está representado o esquema de um sistema de calibração utilizado neste tipo de analisadores

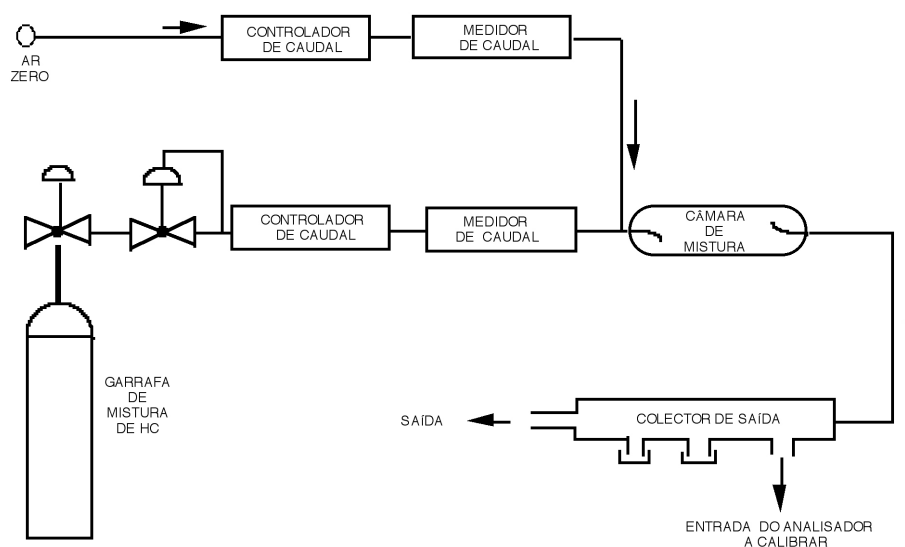



Figura 5-18
Esquema de um sistema de calibração de um analisador de hidrocarbonetos.

5.8.7 Manutenção do analisador de HC

Devem ser verificados os seguintes pontos, ou outros, com a periodicidade indicada, ou outra, de acordo com as especificações do fabricante:

Manutenção quinzenal (*)
- Substituição do filtro PTFE da entrada de amostragem;
- Verificação das temperaturas;
- Verificação dos sinais eléctricos e do circuito pneumático;
- Verificação dos caudais e pressões;
- Calibração uni-ponto.

Manutenção semestral (*)
- Manutenção da bomba de amostragem com eventual substituição da membrana.

Manutenção anual (*)
- Manutenção do conversor de ar zero;
- Manutenção do conversor de não metânicos.

Manutenção bianual (*)

- Inspecção e limpeza do FID (**).

Manutenção a realizar sempre que necessário (*)
- Ajuste do sistema pneumático;
- Ajuste do amplificador do FID (**);
- Limpeza de todo o sistema de amostragem.

(*) consoante o modelo de equipamento e especificações do fabricante
(**) estes serviços devem ser efectuados por pessoal habilitado

5.9 Amostragem e determinação de BTX no ar ambiente

5.9.1 Introdução

A metodologia utilizada para a determinação dos compostos orgânicos voláteis no ar ambiente, designadamente o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos, vulgarmente designados por BTX, consiste na fixação inicial dos poluentes em cilindros de material adsorvente específico, e posterior separação e identificação dos diferentes compostos por cromatografia em fase gasosa, associada à detecção por ionização de chama (FID) ou foto-ionização (PID). A medição pode ser efectuada por dois métodos diferentes: método automático de medição em contínuo, e método de medição passiva utilizando tubos de difusão. No primeiro caso é feita a introdução inicial de um certo volume de ar em tubos de material adorvente específico para fixação dos compostos, e posterior separação e análise em ciclos de tempo pelo próprio equipamento. No segundo caso a amostragem é realizada com recurso a tubos de difusão que permitem a passagem do ar a uma taxa controlada para cilindros com material adsorvente colocados no seu interior que fixam os poluentes durante um certo período de tempo (por exemplo: uma semana). Estes cilindros são posteriormente transportados e analisados em laboratório pelo mesmo processo atrás descrito.

O método referido foi adoptado como método de referência para a medição do benzeno através da Norma 14662:2005, Partes 1, 2, 3, e 4, do Anexo VI da Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. e é referido no Anexo XI do Decreto-Lei nº 111/2002, de 16 de Abril.

5.9.2 Campo de aplicação

A metodologia aqui descrita aplica-se a medições contínuas de compostos orgânicos voláteis específicos no ar ambiente (BTX). A gama de medida dos equipamentos utilizados situa-se geralmente entre 0 e 10, 0 e 50, 0 e 100, 0 e 500 e de 0 a 1000 µg/m^3.

5.9.3 Princípio

Os diversos compostos orgânicos voláteis contidos numa amostra de ar são previamente separados por cromatografia e detectados por FID ou PID, como foi referido. A amostra de ar ambiente é encaminhada para um módulo concentrador ou de adsorção que serve de "interface" entre a amostragem e a coluna analítica de separação, após o que é aquecida a cerca de 350 °C, originando um processo de desorção térmica dos componentes. Poderão existir sistemas equipados ainda com uma pré-coluna que serve essencialmente para reduzir os problemas de interferências frequentemente encontrados neste tipo de analisadores.

Por acção de um gás de arraste (hidrogénio ou azoto consoante os modelos), a amostra é dirigida para a coluna cromatográfica para separação dos compostos presentes. Esta coluna, instalada num forno cuja temperatura aumenta gradualmente, permite a separação dos compostos de acordo com os respectivos tempos de retenção. Os compostos movem-se a diferentes velocidades consoante os seus pontos de ebulição, originando tempos de retenção característicos para cada um (períodos de tempo decorridos entre a desadsorção balística no pré-concentrador e a detecção de cada composto no FID ou PID). À saída da coluna cromatográfica, os vários compostos alcançam a câmara de detecção, onde são quantificados com detecção por ionização de chama ou por foto-ionização. A quantificação da concentração é feita através de um electrómetro incorporado no equipamento o qual mede a diferença de voltagem entre o difusor e o colector dos iões de carbono. A corrente originada depois de amplificada, produz um sinal eléctrico proporcional à quantidade dos hidrocarbonetos existentes na amostra.

Este sinal é processado através de um conversor analógico/digital, enviado para um microprocessador, e tratado de acordo com as indicações pré-introduzidas dos tempos de retenção de cada um dos compostos. O equipamento incorpora um software que gera todo o processo de amostragem, análise e processamento de dados. É através desse software que todo o sistema de identificação, medição e calibração dos diferentes compostos é comandado, respeitando os indicadores introduzidos. Todo o tratamento posterior dos valores obtidos, tal como a apresentação de cromatogramas, histogramas, tabelas, etc., é igualmente realizado a partir do suporte informático do equipamento.

É apresentado na Figura 5-19 um esquema do funcionamento de um sistema de medição de um analisador de BTX.

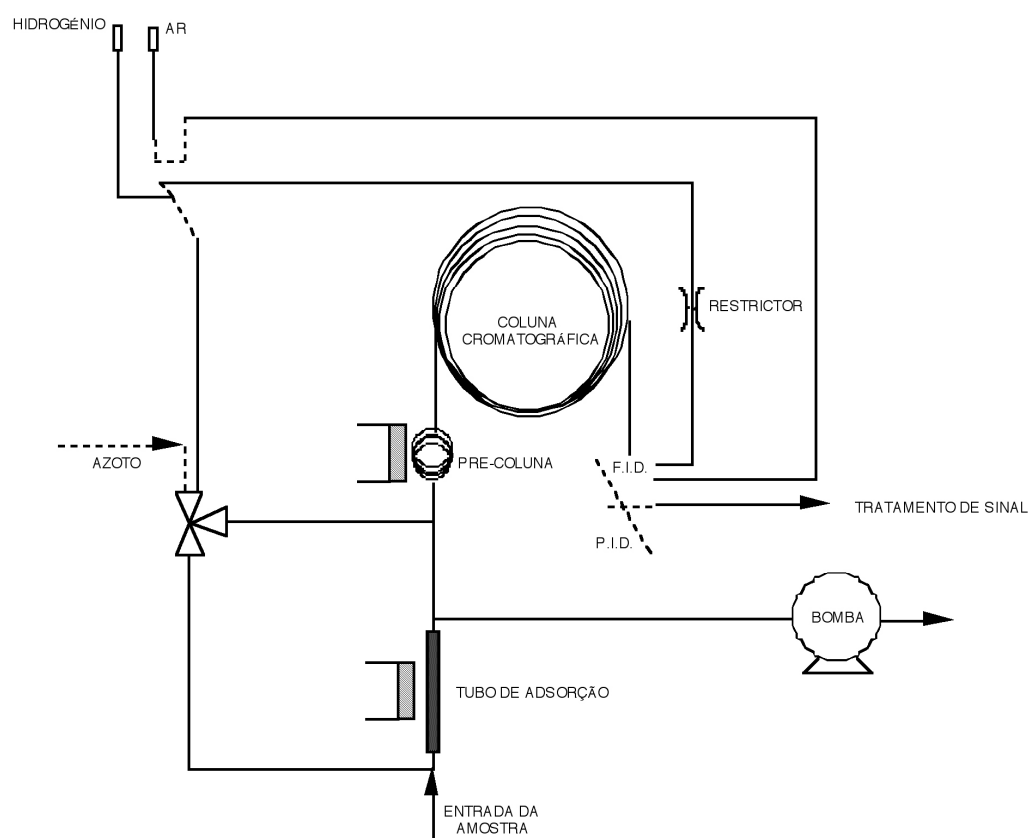



Figura 5-19
Sistema de medição de um analisador de BTX.

5.9.4 Materiais e acessórios

5.9.4.1 Sistema de amostragem

O sistema de amostragem terá de ser constituído de material inerte, como *teflon*, vidro ou aço inoxidável. O tempo de residência das amostras deverá ser reduzida ao mínimo, pelo que a extensão das linhas de amostragem deverá ser a mais curta possível.

Todo o sistema de amostragem deve ser regularmente limpo de poeiras, com mais ou menos frequência consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem.

O formato da cabeça de amostragem deverá impedir a admissão de água e de outros elementos estranhos à amostra.

5.9.4.2 Filtros de entrada de amostragem

É recomendado o uso de filtros para retenção de poeiras na linha de amostragem antes da introdução da amostra no circuito pneumático do analisador. Este filtro deverá ser de material inerte, como *teflon*, e terá de ser substituído regularmente consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem. Como regra geral, o período para substituição dos filtros é de 15 dias. Nunca deve ser superior a um mês.

5.9.5 Equipamentos

5.9.5.1 Analisador de BTX

Para o funcionamento destes analisadores é necessária a utilização de hidrogénio e ar zero, se for utilizada a tecnologia FID, ou azoto se o detector for PID. Tanto o hidrogénio como o azoto serão utilizados igualmente como gases de arraste dos compostos orgânicos existentes na amostra.

Um analisador de compostos orgânicos voláteis deverá ter as seguintes especificações técnicas recomendadas (*):

Gama de medida:	Entre 0 e 500 ou 0 e1000 µg/m^3 e intermédias seleccionáveis;
Ciclos de medição:	15 minutos a 1 hora;
Limite de detecção:	< 2 µg/m^3
Sinal de saída:	0 a 1 V; 0 a 10 V; 0 a 20 mA; 4 a 20 mA;
Saída digital:	RS 232-C ou RS 422 (opcional).

(*) Os equipamentos deste tipo podem possuir especificações técnicas diferenciadas, que deverão ser analisadas caso a caso, quando se proceder a consultas de mercado

5.9.5.2 Equipamento para calibração

A calibração de um analisador de BTX requer a utilização do seguinte equipamento suplementar:

- padrões de COV´s (misturas em garrafa ou tubos de permeação) certificados;
- fonte de ar zero com grau de pureza ≥ 99,99 %;
- sistema de diluição de gases calibrado;
- medidor de caudais calibrado.

As calibrações ou verificações de campo do analisador de compostos orgânicos voláteis serão efectuadas recorrendo a garrafas de misturas de vários componentes, ou através de tubos de permeação.

A calibração realizada com recurso a tubos de permeação requer a utilização de um sistema de calibração externo.

Os tubos de permeação ou as garrafas de mistura de compostos orgânicos voláteis utilizados (benzeno, tolueno, etilbenzeno ou xilenos) terão de ser certificados por uma entidade competente para o efeito.

Os tubos de permeação padrão terão de ser certificados para a temperatura à qual vão ser posteriormente utilizados. Para garantir uma taxa de emissão fixa do tubo de permeação este tem de estar a uma temperatura constante. Os caudais de ar de arraste têm de ser medidos e controlados com o rigor que permita a obtenção de uma concentração final constante. Assim, quer a temperatura das camâras de permeação, como os caudais da camâra de diluição, têm de ser calibrados com uma periodicidade a estabelecer de acordo com o uso e a experiência adquirida (p.ex., 1 ano).

Os compostos orgânicos contidos em garrafas certificadas, deverão ter concentrações que permitam diluições, para a obtenção de concentrações, dentro das gamas pretendidas, a fim de se poderem fazer calibrações multi-ponto ao analisador. Este tipo de calibrações é muito importante, pelo que é necessário dispor de um sistema de diluição de gases, quer para calibrações com tubos de permeação, quer para calibrações por meio da utilização de garrafa.

5.9.6 Calibração do analisador de BTX

Os tempos de retenção de cada um dos compostos que se pretende medir (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), devem estar bem definidos e identificados. Para a sua determinação são injectados no sistema, compostos gasosos padrão, provenientes de garrafas ou de tubos de permeação. É então feita a análise em cromatograma do comportamento dos compostos e a localização de cada um deles.

A calibração deste tipo de analisador deve ser realizada pelo menos duas vezes por mês em normal funcionamento. No entanto as verificações de calibração devem ser ainda mais frequentes devido à variação e deriva a que estão sujeitos alguns dos parâmetros internos destes analisadores.

Estes analisadores terão de ser necessariamente recalibrados sempre que se verifiquem as seguintes situações: após deslocação do equipamento; após intervenção no analisador para qualquer tipo de manutenção correctiva e em algumas de natureza preventiva; após reparação do equipamento ou a seguir a qualquer interrupção de funcionamento do analisador (mais de dois dias).
O caudal dos gases de calibração introduzidos na câmara deve ser sempre superior ao caudal de amostragem do analisador (cerca de 20 % de excesso), de modo que o ar ambiente não seja arrastado e não dê origem a erros no processo de calibração. O colector de saída deve incluir uma saída para o analisador e outra para o excesso de caudal gasoso de forma a assegurar que a entrada no analisador se faça à pressão atmosférica.

Todos os procedimentos de calibração e/ou manutenção deverão ser registados pelo operador em fichas próprias, o que permite *a posteriori* a sua verificação e validação por pessoas não directamente envolvidas na operação. Estes registos deverão mencionar, pelo menos: o nome e identificação da estação de medida, a identificação do analisador (modelo e nº de série), a data de calibração e/ou verificação.

Na Figura 5-20 está representado o esquema de um sistema de calibração utilizado neste tipo de analisadores.

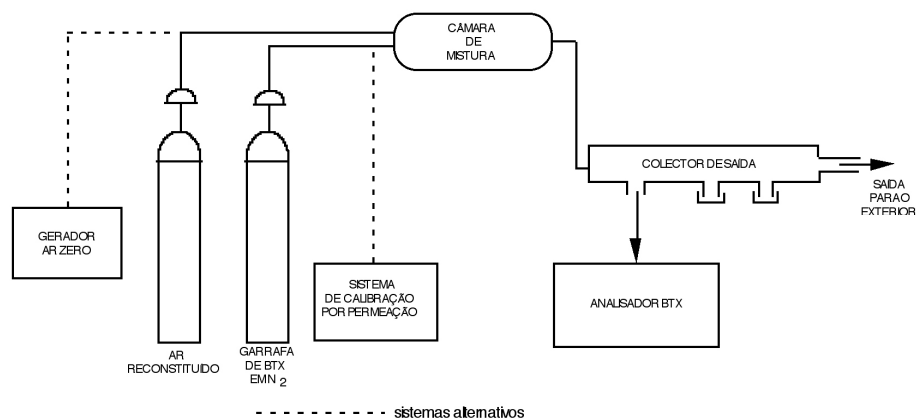



Figura 5-20
Esquema do sistema de calibração de um analisador de BTX.

5.9.7 Manutenção do analisador de BTX

Manutenção semanal (*)
- Verificação do caudal de amostragem da bomba junto à entrada de ar na parte posterior do analisador tanto em *sampling* como em *injection*.

Manutenção quinzenal (*)
- Purga dos tubos de adsorção utilizando o método respectivo;
- Verificação das pressões e temperaturas ao nível dos tubos de adsorção, da pré-coluna, da coluna cromatográfica e do FID;
- Verificação geral dos sinais eléctricos;
- Verificação de eventuais fugas;
- Calibração uni-ponto.

Manutenção mensal (*)
- Verificação dos caudais de hidrogénio e de ar no FID.

Manutenção trimestral (*)
- Limpeza do orifício crítico.

Manutenção semestral (*)
- Manutenção da bomba de amostragem com eventual substituição das membranas.

Manutenção bianual (*)
- Inspecção e limpeza do FID. (**)

Manutenção a realizar sempre que necessário
- Verificação e/ou ajuste da posição das janelas de retenção;
- Limpeza de todo o sistema de amostragem.

(*) consoante o modelo de equipamento e especificações do fabricante
(**) estes serviços devem ser efectuados por pessoal habilitado

5.10 Amostragem e determinação de partículas em suspensão PM_{10} e $PM_{2.5}$ no ar ambiente - radiação β

5.10.1 Introdução

O método de "Absorção de Radiação Beta" é utilizado na amostragem e determinação de partículas em suspensão, podendo ser considerado um método equivalente ao de referência. Para tal, é necessária uma comparação prévia com o método de referência, para validação dos resultados obtidos pelo método de radiação β. O método de comparação é descrito na EN 12341:1998.

5.10.2 Campo de aplicação

O método de "Absorção de Radiação Beta" aplica-se à medição automática de partículas em suspensão em contínuo.

5.10.3 Princípio

O método de "Absorção de Radiação Beta" baseia-se na absorção da radiação β emitida por uma fonte radioactiva pelas partículas depositadas num filtro.

As partículas são depositadas numa fita de fibra de vidro atravessada por caudais constantes de ar ambiente durante períodos ou ciclos de tempo pré-programados. Esta fita encontra-se localizada entre a fonte radioactiva e o detector da radiação Geiger-Muller. A distribuição uniforme das partículas depositadas sobre a superfície do filtro permite relacionar a massa total depositada com o número de contagens registadas pelo detector.

Conhecendo-se o número de contagens registadas com o filtro antes da aspiração do ar ambiente, e o número de contagens registados com o filtro após a deposição de partículas, é possível determinar a sua massa em $\mu g/m^3$, mediante a aplicação da seguinte equação:

$$m = \frac{A}{K}(\ln N_0 - \ln N)$$

Onde:
m a massa total,
A a actividade da fonte radioactiva,
k a constante física do equipamento,
N_0 o número de contagens inicial (sem absorção) e
N o número de contagens após a deposição de partículas.

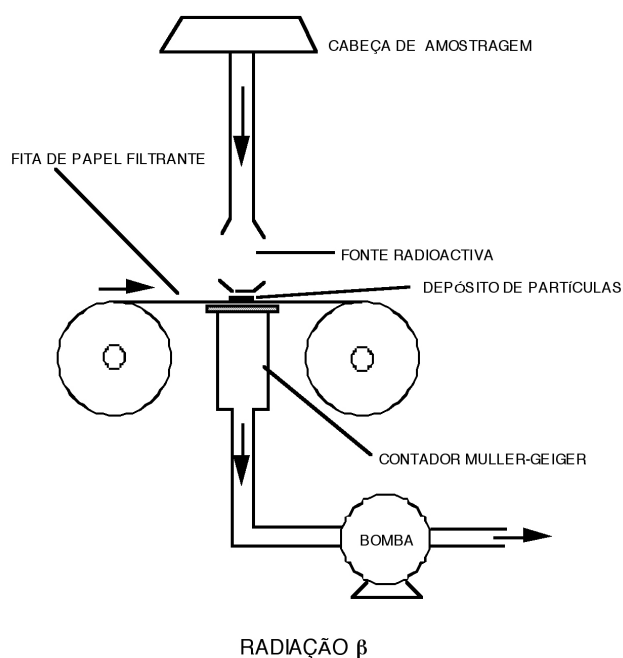
É apresentado na Figura 5-21 o esquema do sistema de medição de partículas em suspensão por Radiação β.

RADIAÇÃO β

Figura 5-21
Esquema do sistema de medição contínua de partículas em suspensão por radiação β.

5.10.4 Materiais e acessórios

Nos analisadores que utilizam o método de "Absorção de Radiação Beta" são utilizados rolos de papel de filtro de fibra de vidro com cerca de 35 mm de largura e 30 metros de comprimento. A fita de fibra de vidro é desenrolada sequencialmente, através de um sistema eléctrico de arrasto, avançando de posição para novo período ou ciclo de deposição logo após o fim de cada amostragem.

A cabeça de amostragem deverá possuir as especificações técnicas necessárias para amostragem de partículas com diâmetro inferior a 10 µm (para PM_{10}) ou a 2,5 µm (para $PM_{2,5}$).

Todo o sistema de amostragem deve ser regularmente inspeccionado e limpo, com mais ou menos frequência consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem.

5.10.5 Equipamento

5.10.5.1 Analisador de partículas

Este equipamento, consoante o modelo, pode possuir especificações técnicas diferenciadas, que deverão ser analisadas caso a caso, quando se proceder a consultas de mercado.

5.10.5.2 Equipamento para calibração

A calibração de um analisador de partículas em suspensão por "Absorção de Radiação Beta" requer a utilização do seguinte equipamento suplementar:

- Padrão de partículas;
- Medidor de caudais.

A calibração de um analisador de partículas em suspensão por Absorção de Radiação Beta compreende duas componentes: a calibração do caudal de ar de amostragem e a calibração do método de medição propriamente dito. Para a calibração dos caudais de ar (que poderão variar entre 1 m^3/h e 1,5 m^3/h) é necessária a utilização de um medidor de caudais correctamente calibrado.

A calibração do sistema de medição será efectuada a partir de "*kits*" próprios fornecidos pelo fabricante, onde é incluída uma membrana de simulação de partículas como medida de referência.

5.10.6 Calibração do analisador

Como já foi referido, a calibração destes analisadores passa em primeiro lugar pela calibração dos caudais de ar de amostragem, através da sua medição a partir de um medidor aferido. Através do cálculo e da introdução de um factor de correcção de caudal, este ficará correctamente calibrado.

O processo de calibração do método inicia-se com a medição de vários "brancos", que consiste na leitura de várias contagens da radiação Beta a juzante do filtro "em branco", isto é, sem deposição e com o registo em memória da média dessas contagens.

Seguidamente será testada e corrigida a resposta do amostrador a várias medições de um padrão de simulação de partículas de densidade conhecida, que é colocada entre a fonte de radiação e a fita de papel de fibra de vidro. A média dessas medições será também armazenada em memória, e a partir dela será calculado automaticamente o factor correctivo a aplicar, através do software do analisador.

A periodicidade de calibração do analisador por "Absorção de Radiação Beta" é feita de acordo com as especificações do fabricante ou sempre que o equipamento seja objecto de intervenção ao nível do sistema electrónico, de aspiração ou da fonte de radiação.

5.10.7 Manutenção do analisador de partículas em suspensão - Radiação β

Manutenção quinzenal (*)
- Inspecção de vestígios da fita de fibra de vidro na grelha;
- Verificação dos sinais eléctricos e do circuito pneumático;
- Inspecção de irregularidades no depósito.

Manutenção trimestral (*)
- Verificação da hermeticidade entre o bloco de radiação Beta e a fita de papel de filtro.

Manutenção semestral (*)
- Manutenção da bomba de amostragem com eventual substituição da membrana ou das paletas;

- Verificação da tensão da fita de papel filtro;
- Verificação e/ou calibração do caudal;
- Verificação e/ou calibração do amostrador;
- Limpeza da cabeça de amostragem;
- Verificação do estado do impactor.

Manutenção a realizar sempre que necessário (*)

- Substituição da fita de fibra de vidro;
- Teste dos sistemas mecânicos;
- Verificação da calibração;
- Limpeza do tubo de aspiração e da cabeça de amostragem;
- Verificação da frequência da fonte radioactiva;
- Substituição do papel e da tinta de impressão, caso o modelo o justifique;
- Substituição da fonte radioactiva nos modelos em que isso se justifique. Para todos os modelos devem seguir-se as indicações fornecidas pelo fabricante.

(*) Consoante o modelo de equipamento e especificações do fabricante

5.11 Amostragem de partículas em suspensão PM_{10} no ar ambiente - método gravimétrico

5.11.1 Introdução

O método de referência para a amostragem e determinação da concentração mássica de partículas de diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a 10 µm (PM_{10}), em suspensão no ar ambiente, é o gravimétrico, de acordo com o Anexo XI do Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril e a norma EN 12341:1998.

Paralelamente, são também utilizados outros métodos considerados equivalentes, tais como o de "Absorção de Radiação Beta" e o de "Balança de Inércia".

Uma vez que a utilização de diferentes métodos pode originar diferenças nos resultados, foi necessário estabelecer uma normalização de acordo com as especificações da União Europeia e da Organização Europeia de Normalização. Foram, assim, realizados testes de comparação entre vários métodos para a determinação mássica das partículas em suspensão e sobre a metodologia a seguir para demonstrar a equivalência entre o método de referência e outros métodos, p. ex., WHO (1999) e o Documento Guia da CE (Mar., 2001). Em Portugal os testes têm vindo a ser conduzidos pelo LRA-QAR, com a participação das DRA e CCDR.

Os factores de correcção determinados, evidenciaram uma subvalorização média, em Estações Urbanas de Fundo, de 11%, enquanto que nas Estações Urbanas de Tráfego, ocorre uma subvalorização média de 18%. Assim sendo, definiu-se que, os factores de correcção, K, a aplicar aos analisadores automáticos por radiação Beta (β), em Portugal, são:

- para Estações Urbanas de Fundo

Método gravimétrico = 1,11 x Método de Atenuação por Radiação Beta

- para Estações Urbanas de Tráfego

Método gravimétrico = 1,18 x Método de Atenuação por Radiação Beta

Irão ser feitos, de igual modo, estudos de intercomparação entre os métodos automáticos e os métodos de referência para as Estações de Fundo. Enquanto não se encontrarem disponíveis os resultados desses estudos, deverá ser utilizado o factor de correcção recomendado pela Comissão Europeia (1,3) para a equivalência entre o método de atenuação por Radiação Beta e o Gravimétrico.

Método gravimétrico = 1,3 x Método de Atenuação por Radiação Beta

Podendo não ser viável, a curto prazo, colocar equipamento de medição de PM_{10} em todas as estações das redes é, no entanto, urgente, que pelo menos uma estação em cada rede pertencente às DRA e CCDR inicie a medição de PM_{10}. A determinação gravimétrica de PM_{10} é o método recomendado, pois permite determinar adicionalmente a composição química da amostra recolhida no filtro, devendo o período de amostragem ser de 24 horas.

5.11.2 Campo de aplicação

Este método é utilizado para a determinação, no ar ambiente, da concentração mássica de partículas de diâmetro igual ou inferior a 10 µm. Pode também ser aplicado na determinação da concentração mássica de partículas de diâmetro menor ou igual a 2,5 µm, com recurso a outro impactor.

A dimensão das amostras recolhidas deve ser adequada à execução posterior de análises físicas e químicas.

5.11.3 Princípio

Um amostrador de partículas gravimétrico PM_{10}, aspira ar a um caudal constante, através de uma entrada especialmente desenhada onde as partículas em suspensão são separadas, por inércia, numa ou mais fracções.

Na prática, requer-se uma entrada de ar satisfatória do ponto de vista aerodinâmico, devendo o prato impactor apresentar uma característica de corte com 50 % de eficiência para o diâmetro aerodinâmico de 10 µm.

O método gravimétrico permite determinar a massa das partículas depositadas em filtros, durante um determinado período de tempo (normalmente 24 horas). Após a pesagem dos filtros estes poderão ser analisados no laboratório para a determinação da composição química.

O volume total aspirado é medido através de um contador volumétrico de gás ou de um sensor; durante todo o período de amostragem deve ser assegurado um caudal constante, independentemente da quantidade de partículas depositadas no filtro, através da utilização de um controlador de caudal.

5.11.4 Materiais e acessórios

5.11.4.1 Sistema de amostragem

O equipamento de amostragem deve ser capaz de resistir às condições climatéricas e ser constituído por material inerte, p. ex. a entrada de amostragem e o suporte do filtro podem ser construídos em alumínio anodisado ou em aço inoxidável; o suporte do filtro pode, também, ser de material plástico, como policarbonato. Além disso, a abertura de aspiração (cabeça de amostragem) deve estar protegida com uma cobertura ou possuir um formato, que impeça a admissão de água e de outros elementos estranhos à amostra.

5.11.4.2 Filtros de amostragem

Os filtros de deposição das partículas nos equipamentos que utilizam o método gravimétrico poderão ser de fibra de quartzo, fibra de vidro, de celulose ou de membrana.

Para a amostragem de PM_{10}, especialmente para os amostradores de grande volume, os filtros a utilizar devem ser de material com baixa resistência ao fluxo, de forma a manter o caudal necessário. Os filtros de fibra de quartzo são os mais indicados uma vez que apresentam características de filtração bastante boas com caudais elevados e baixa queda de pressão. A sua eficiência de colheita para partículas pequenas é excelente. No entanto, têm como desvantagens o facto de possibilitarem a adsorção de vapor de água e de outros gases. A absorção de dióxido de enxofre não é importante quando se utiliza este tipo de filtros; pelo contrário, é um problema a ter em conta quando se utilizam

filtros de fibra de vidro e de celulose. Adicionalmente, os filtros de celulose são higroscópicos e não são adequados para a determinação da massa das partículas. Os filtros de quartzo têm ainda a particularidade de poderem ser colocados em estufa a 500 ºC antes da sua utilização.

Quando se pretende quantificar o CE/CO, a amostragem deve ser feita em filtros de quartzo. Os filtros de fibra de vidro podem ser utilizados, no entanto devem ter-se alguns cuidados especiais na utilização das temperaturas durante os processos térmicos aplicados; os filtros de membrana e os filtros de celulose contêm material orgânico na sua constituição e são, portanto, inadequados.

5.11.5 Equipamento

5.11.5.1 Amostrador

Este equipamento, consoante o modelo, pode possuir especificações técnicas diferenciadas, que deverão ser analisadas caso a caso, quando se proceder a consultas de mercado.

A EN 12341:1998 estabelece três diferentes amostradores para a determinação de PM_{10}. O método de medição de referência deve consistir numa entrada de amostragem PM_{10}, directamente acoplada a um filtro e a um regulador de caudal. Deve ser utilizado um dos seguintes sistemas de entrada de amostragem:

- Sistema de pequeno volume: amostrador de PM_{10} - LVS (Low Volume System)

As partículas em suspensão no ar são aspiradas através da abertura circular entre o invólucro e o prato redondo montado no topo. No interior da cabeça de amostragem o ar é acelerado através de um impactor de 8 orifícios e dirigido contra a superfície de impacto. Subsequentemente o fluxo de ar é conduzido via tubo de saída para o suporte do filtro. Este deve ser adequado à inserção de filtros circulares com diâmetros de 47 mm a 50 mm. O diâmetro da área livre de passagem do ar amostrado através do filtro deve estar compreendido entre 40 mm e 41 mm.

O amostrador de referência de PM_{10}-LVS deve trabalhar a um caudal constante de (2,3 ± 2%) m^3h^{-1}. Deve utilizar-se, para esta finalidade, uma bomba de vácuo com escovas de carvão com um caudal superior a 3 m^3h^{-1}.

O esquema da cabeça de amostragem do amostrador de PM_{10}-LVS de 2,3 m^3 h^{-1} está representado na Figura 5-23.

- Sistema de grande volume: amostrador de PM_{10} - HVS (High Volume System)

As partículas em suspensão no ar são aspiradas através da abertura circular na parte superior da cobertura. No interior da cabeça de amostragem, o fluxo de ar é acelerado através de 9 orifícios do impactor e em seguida dirigido para a superfície de impacto. Subsequentemente o fluxo de ar é conduzido via 16 tubos de saída através de uma rede para o suporte do filtro. O suporte do filtro deve ser adequado à colocação de filtros rectangulares com as dimensões de 203 mm x 254 mm. A área livre de passagem do ar amostrado através do filtro deve ser de 180 mm x 220 mm.

O amostrador de referência de PM_{10} - HVS deve trabalhar a um caudal constante de (68 ± 2%) m^3h^{-1}. Devem-se utilizar motores com um caudal superior a 100 m^3 h^{-1}.

O esquema da cabeça de amostragem do amostrador de PM_{10} - HVS de 68 m^3 h^{-1} está representado na Figura 5-23.

- <u>Sistema de muito grande volume: amostrador de PM_{10} - WRAC (Superhigh Volume System)</u>

A entrada do WRAC é uma conduta vertical de 600 mm. Normalmente, o caudal de entrada do WRAC é de 1966 m^3h^{-1}. Como a entrada serve apenas de conduta isocinética, o valor absoluto do caudal não é crítico, sendo permitido um desvio de ± 20%. Na extremidade inferior da conduta da entrada, deve ser usado um prato com um orifício de cerca de 60% de porosidade, para produzir um perfil de velocidade uniforme. Mesmo acima deste prato devem ser montados orifícios de amostragem individuais para partículas totais em suspensão e fracções de partículas de tamanhos diferentes.

O amostrador WRAC usa 4 impactores paralelos com entradas isocinéticas e diâmetro de corte de 10,0 µm (normativo), 21,8 µm, 40,3 µm e 65,4 µm (à escolha do utilizador) e um colector de partículas totais em suspensão (normativo). As dimensões do prato impactor devem ser 180,5 x 19,4 mm. A distância entre a saída do orifício e o prato impactor deve ser 33,4 mm.

A cabeça PM_{10} - WRAC deve trabalhar a um caudal constante de (77,9 ± 2%) m^3 h^{-1} nas condições PTN (Pressão e Temperatura Normais) de modo a assegurar a separação correcta de partículas de diâmetro de 10 µm, partindo de um orifício com DO = 9,7 mm. Todas as partículas menores que 10 µm desviam-se do prato impactor de PM_{10} e são recolhidas no prato de colheita correspondente, i.e., no filtro de colheita. As dimensões do filtro devem ser de 203,2 mm x 254,0 mm. Para facilitar um manuseamento seguro, o filtro deve ser montado numa cassete para filtros instalada num suporte de rede metálica.

Devem utilizar-se motores com um caudal superior a 100 m^3 h^{-1}.
Nota: No caso de não serem utilizadas as cabeças de amostragem europeias, de acordo com a EN 12341:1998, deverá ser evidenciada a sua equivalência.

Como exemplo de um equipamento que está de acordo com a norma EN 12341:1998 para as medições de PM_{10}, refere-se o amostrador de grande volume Sierra-Andersen/GMW modelo 1200, apresentado na figura 3-24.

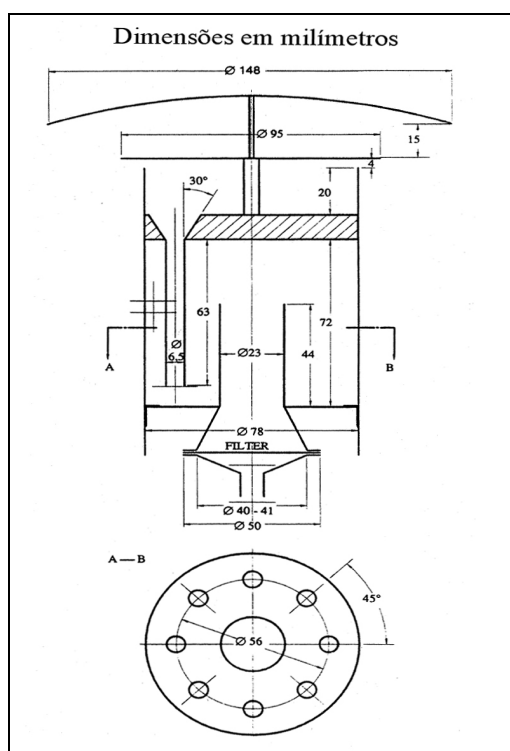



Figura 5-22 Esquema da cabeça de amostragem do PM_{10} de 2,3 m^3/h (EN 12341: 1998).

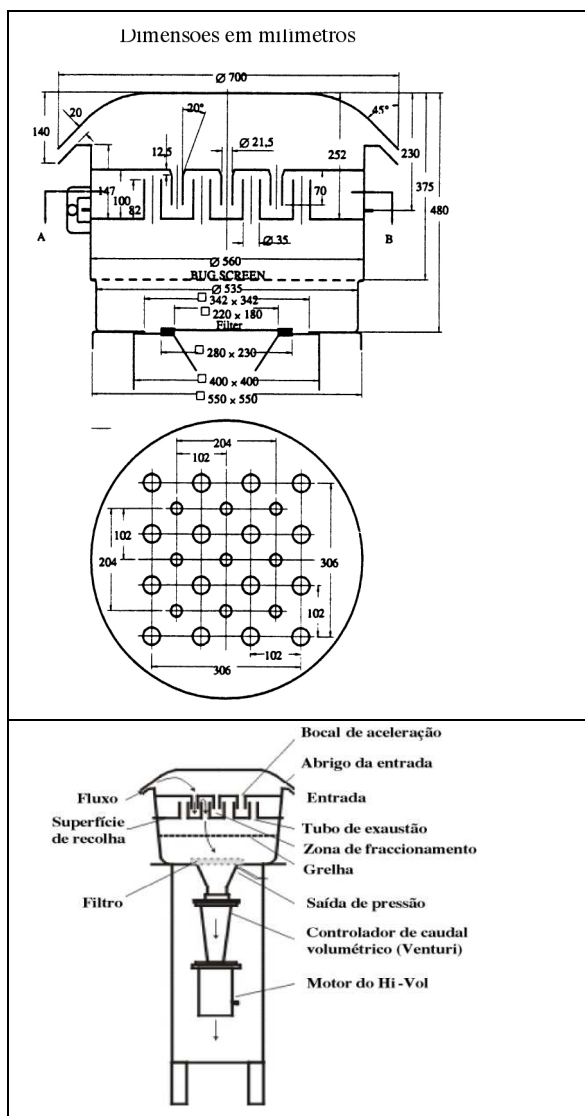



Figura 5-23 Esquema da cabeça de amostragem do PM_{10} de 68 m^3/h (EN 12341: 1998).

Figura 5-24 Esquema do equipamento Sierra-Andersen/GMW modelo 1200.

A EN 12341 fornece instruções detalhadas em relação às comparações requeridas para demonstrar a equivalência ao método de referência para a determinação de PM_{10}.

Os equipamentos automáticos podem ser utilizados se tiverem sido obtidos resultados consistentes em comparação com o método gravimétrico. O principal problema com os equipamentos de monitorização é a evaporação do nitrato de amónio e dos COVs devida ao aquecimento a que é sujeita a amostra para remoção da água contida nas partículas. Quando estes compostos constituem uma fracção elevada da massa total, obter-se-ão leituras subavaliadas.

O método gravimétrico está também sujeito a erros de amostragem, podendo ocorrer igualmente a perda de nitrato de amónio durante a fase de acondicionamento dos filtros a (20 ± 1) ºC e (50 ± 3) % de humidade relativa, por um período de 48 horas antes da pesagem.

5.11.5.2 Equipamento para calibração

A calibração dos amostradores de partículas consiste na calibração dos caudais de ar que passam através dos filtros de deposição.

A calibração dos caudais pode ser realizada com recurso a um sistema próprio de calibração, utilizando uma cabeça com orifícios críticos calibrados adaptável ao sistema de amostragem do equipamento e de um sistema de vasos comunicantes (manómetro de água) que indicará o caudal de aspiração, ou pode ser feita através de um medidor de caudal calibrado, rastreado a um primário, capaz de fazer medições com uma exactidão de ± 2%.

5.11.6 Procedimento de amostragem

Além dos critérios gerais de localização (Capítulo 2), é importante que a entrada esteja afastada de qualquer obstrução que possa influenciar o fluxo de ar, tal como paredes de edifícios, árvores, etc. Algumas bombas podem libertar partículas como, por exemplo, cobre. A exaustão deste tipo de bombas deve, por isso, ser feita através de um tubo com um comprimento mínimo de 10 metros.

Os procedimentos de amostragem são diferentes para cada tipo de amostrador. Por este motivo, os procedimentos operativos de amostragem escritos devem basear-se no manual de operações do fabricante. Alguns procedimentos gerais são referidos a seguir:

- Inspeccionar visualmente o filtro para detectar possíveis irregularidades;
- Registar a identificação do filtro (número) na folha de registo de campo;
- Utilizar sempre pinças ao manusear o filtro ou, caso não seja possível, luvas anti-estáticas;
- Colocar o filtro correctamente, tendo em conta a face que fica virada para cima;
- Registar o caudal antes e após a amostragem, ou a leitura do caudal total, se estiver disponível;
- Anotar a data, hora, caudal, temperatura do ar e pressão atmosférica no início e no final da exposição. O valor da pressão atmosférica poderá ser obtido através de uma estação meteorológica que não se encontre muito afastada do local de amostragem;
- Registar quaisquer eventos esporádicos susceptíveis de afectarem os resultados, tais como, falhas de corrente, condições meteorológicas especiais (p. ex., trovoadas), actividades humanas ou outras que possam emitir partículas (queimadas, incêndios, obras, etc.), com indicação da sua posição relativamente ao local de amostragem.

Os filtros devem ser transportados e armazenados de modo a não sofrerem contaminações, p. ex., em caixas ou em sacos plásticos com fecho. Devem utilizar-se pinças, preferencialmente de material não-metálico ou com revestimento de *teflon*, pelo menos quando se destinam a determinações de metais pesados. Nunca se deve tocar nos filtros com os dedos. Após a amostragem, os filtros dos amostradores de grande volume devem ser dobrados em dois (com a parte exposta para o interior), colocados na embalagem de transporte e enviados para o laboratório para análise, assegurando que o filtro não seja exposto a temperaturas mais elevadas do que as registadas durante a amostragem.

Os filtros para amostragem, e antes da pesagem, devem ser acondicionados a uma temperatura de (20 ± 1) ºC e uma humidade relativa de (50 ± 3) %.

Os filtros já amostrados devem ser equilibrados nas mesmas condições antes de serem pesados.

O valor médio do caudal durante o tempo de amostragem deve estar compreendido num intervalo de ± 5% do valor (nominal) inicial, e todos os valores instantâneos durante o tempo de amostragem devem manter-se num intervalo de ± 10% do valor (nominal) inicial.

5.11.7 Calibração

Como se referiu, a calibração dos amostradores de partículas consiste na calibração do caudal de amostragem, que deverá ser pré-determinado e mantido constante ao longo de todo o período de amostragem.

É necessário calcular com rigor o volume de ar realmente aspirado, uma vez que dele depende a exactidão dos resultados, assim como é essencial manter um caudal constante através da entrada de amostragem, de forma a obter a característica de corte correcta para uma entrada selectiva de tamanho das partículas. Amostradores de PM_{10} utilizam diferentes tipos de controlo e de medição do caudal. O procedimento específico utilizado para a calibração ou verificação do caudal vai depender do tipo de controlo de caudal utilizado, o que obriga a aplicar técnicas de calibração que dependem do tipo de equipamento e das recomendações do fabricante. No local devem existir instruções escritas para a calibração e manutenção do equipamento, devendo o operador estar familiarizado com as mesmas.

As calibrações devem ter uma periodicidade semestral. A exactidão (erro) deve ser inferior a 5%.

Deve realizar-se um teste de fugas antes da calibração.

Para alguns modelos de amostradores, o caudal de ar é medido a partir de um sistema externo ao equipamento, utilizando uma cabeça com orifícios críticos calibrados e um sistema de vasos comunicantes (manómetro de água) indicador do caudal de aspiração. Considerando os níveis indicados pelo manómetro de água, é possível fazer a calibração do caudal de ar para os níveis correctos, acelerando ou desacelerando a rotação do motor. Nos casos em que não é possível fazer o ajuste directo, traça-se a curva de calibração do caudal em função da perda de pressão manométrica e calcula-se o factor de correcção.

Sempre que se proceda a qualquer intervenção no equipamento, nomeadamente no seu motor, devem também ser recalibrados os caudais de aspiração antes de se restabelecer a rotina de funcionamento do equipamento.

5.11.8 Manutenção

A manutenção do equipamento de amostragem deve seguir os procedimentos de manutenção especificados no manual de operações do fabricante. Alguns procedimentos gerais são referidos a seguir:

- Limpeza e lubrificação das cabeças de amostragem

Os orifícios do impactor e a superfície de impacto devem ser limpos regularmente. Subsequentemente, a superfície de impacto deve ser lubrificada, por ex., com uma fina camada de vaselina ou um lubrificante de silicone para vácuo. A limpeza e a lubrificação devem ser efectuadas, com mais ou menos frequência, consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem, normalmente em cada 20 amostragens. Dependendo da concentração de PM_{10}, deverão ser feitas mais frequentemente (por ex., após cada 5 amostragens).

- Verificação e/ou calibração do caudal (*)

Além de uma operação de manutenção regular, esta operação deve ser efectuada sempre que se verifique qualquer intervenção no motor de aspiração, incluindo a sua substituição.

- Verificação de fugas (teste de fugas) (*)

- Substituição das escovas do motor de aspiração, ou do próprio motor

(*) Consoante o modelo de equipamento

5.12 Amostragem de partículas em suspensão $PM_{2,5}$ no ar ambiente - método gravimétrico

5.12.1 Introdução

O método de referência para a amostragem e determinação da concentração mássica de partículas de diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a 2,5 µm ($PM_{2,5}$), em suspensão no ar ambiente, é o gravimétrico, de acordo com a Norma 14907:2005 e Anexo VI da Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho.

Paralelamente, são também utilizados outros métodos considerados equivalentes, tais como o de "Absorção de Radiação Beta" e o de "Balança de Inércia".

5.12.2 Campo de aplicação

Este método é utilizado para a determinação, no ar ambiente, da concentração mássica de partículas de diâmetro igual ou inferior a 2,5 µm.

A dimensão das amostras recolhidas deve ser adequada à execução posterior de análises físicas e químicas.

5.12.3 Princípio

Um amostrador de partículas gravimétrico $PM_{2,5}$, aspira ar a um caudal constante, através de uma entrada especialmente desenhada onde as partículas em suspensão são separadas, por inércia, numa ou mais fracções.

Na prática, requer-se uma entrada de ar satisfatória do ponto de vista aerodinâmico, devendo os filtros apresentar uma eficiência de separação de pelo menos 99,5% para um diâmetro aerodinâmico de 0,3 µm.

O método gravimétrico permite determinar a massa das partículas depositadas em filtros, durante um determinado período de tempo (normalmente 24 horas). Após a pesagem dos filtros estes poderão ser analisados no laboratório para a determinação da composição química.

O volume total aspirado é medido através de um contador volumétrico de gás ou de um sensor; durante todo o período de amostragem deve ser assegurado um caudal constante, independentemente da quantidade de partículas depositadas no filtro, através da utilização de um controlador de caudal.

5.12.4 Materiais e acessórios

5.12.4.1 Sistema de amostragem

O equipamento de amostragem deve ser capaz de resistir às condições climatéricas e ser constituído por material inerte, p. ex. a entrada de amostragem e o suporte do filtro podem ser construídos em alumínio anodisado ou em aço inoxidável; o suporte do filtro pode, também, ser de material plástico, como policarbonato. Além disso, a abertura de

aspiração (cabeça de amostragem) deve estar protegida com uma cobertura ou possuir um formato, que impeça a admissão de água e de outros elementos estranhos à amostra.

5.12.4.2 Filtros de amostragem

Os filtros de deposição das partículas nos equipamentos que utilizam o método gravimétrico poderão ser de fibra de quartzo, fibra de vidro, de celulose ou de membrana.

Para a amostragem de $PM_{2,5}$, especialmente para os amostradores de grande volume, os filtros a utilizar devem ser de material com baixa resistência ao fluxo, de forma a manter o caudal necessário. Os filtros de fibra de quartzo são os mais indicados uma vez que apresentam características de filtração bastante boas com caudais elevados e baixa queda de pressão. A sua eficiência de colheita para partículas pequenas é excelente. No entanto, têm como desvantagens o facto de possibilitarem a adsorção de vapor de água e de outros gases. A absorção de dióxido de enxofre não é importante quando se utiliza este tipo de filtros; pelo contrário, é um problema a ter em conta quando se utilizam filtros de fibra de vidro e de celulose. Adicionalmente, os filtros de celulose são higroscópicos e não são adequados para a determinação da massa das partículas. Os filtros de quartzo têm ainda a particularidade de poderem ser colocados em estufa a 500 ºC antes da sua utilização.

5.12.5 Equipamento

5.12.5.1 Amostrador

Este equipamento, consoante o modelo, pode possuir especificações técnicas diferenciadas, que deverão ser analisadas caso a caso, quando se proceder a consultas de mercado.

A EN 14907:2005 estabelece dois diferentes amostradores para a determinação de $PM_{2,5}$. O método de medição de referência deve consistir numa entrada de amostragem $PM_{2,5}$, directamente acoplada a um filtro e a um regulador de caudal. Deve ser utilizado um dos seguintes sistemas de entrada de amostragem:

- Sistema de pequeno volume: amostrador de $PM_{2,5}$ - LVS (Low Volume System)

As partículas em suspensão no ar são aspiradas através da abertura circular entre o invólucro e o prato redondo montado no topo. No interior da cabeça de amostragem o ar é acelerado através de um impactor de 8 orifícios e dirigido contra a superfície de impacto. Subsequentemente o fluxo de ar é conduzido via tubo de saída para o suporte do filtro. Este deve ser adequado à inserção de filtros circulares em que o diâmetro da área livre de passagem do ar amostrado deve estar compreendido entre 34 mm e 41 mm.

O amostrador de referência de $PM_{2,5}$-LVS deve trabalhar a um caudal constante de (2,3 ± 2%) m^3h^{-1}. Deve utilizar-se, para esta finalidade, uma bomba de vácuo com escovas de carvão com um caudal superior a 3 m^3h^{-1}.

O esquema da cabeça de amostragem do amostrador de $PM_{2,5}$-LVS de 2,3 m^3 h^{-1} está representado na Figura 5-25.

- Sistema de grande volume: amostrador de $PM_{2,5}$ - HVS (High Volume System)

As partículas em suspensão no ar são aspiradas através da abertura circular na parte superior da cobertura. No interior da cabeça de amostragem, o fluxo de ar é acelerado através de 10 orifícios do impactor e em seguida dirigido para a superfície de impacto. Subsequentemente o fluxo de ar é conduzido via 16 tubos de saída através de uma rede

para o suporte do filtro. O suporte do filtro deve ser adequado à colocação de filtros circulares em que o diâmetro da área livre de passagem do ar amostrado deve situar-se entre 135 mm e 143 mm.

O amostrador de referência de $PM_{2,5}$ - HVS deve trabalhar a um caudal constante de 30 (± 2%) m^3h^{-1}, dependendo das condições ambientais.

O esquema da cabeça de amostragem do amostrador de $PM_{2,5}$ - HVS de 30 m^3 h^{-1} está representado na Figura 5-26.

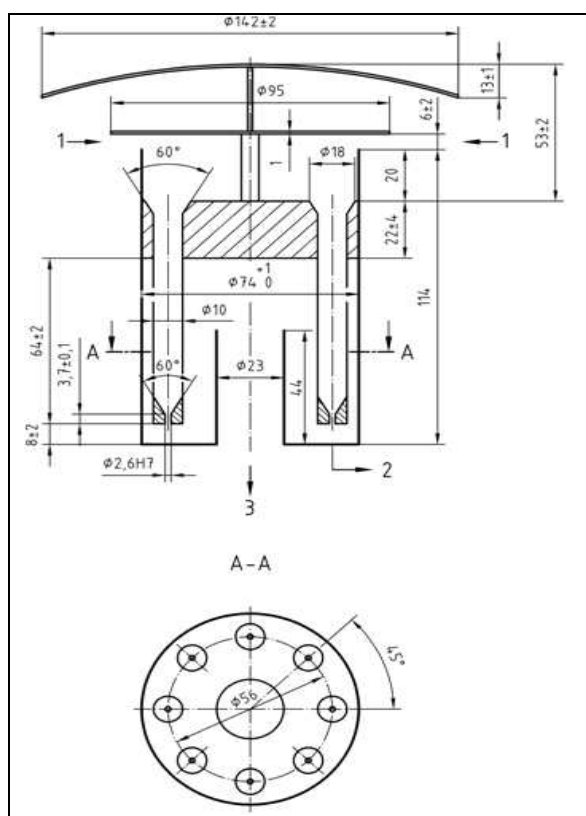



Figura 5-25 Esquema da cabeça de amostragem do $PM_{2,5}$ de 2,3 m^3/h.

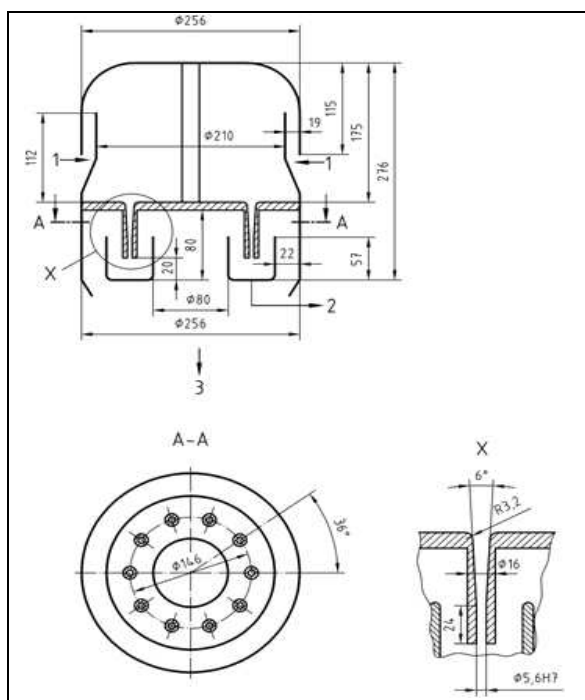



Figura 5-26 Esquema da cabeça de amostragem do $PM_{2,5}$ de 30 m^3/h.

O anexo A da EN 14907 fornece instruções detalhadas em relação às comparações requeridas para demonstrar a equivalência ao método de referência para a determinação de $PM_{2,5}$.

Os equipamentos automáticos podem ser utilizados se tiverem sido obtidos resultados consistentes em comparação com o método gravimétrico. O principal problema com os equipamentos de monitorização é a evaporação do nitrato de amónio e dos COVs devida ao aquecimento a que é sujeita a amostra para remoção da água contida nas partículas. Quando estes compostos constituem uma fracção elevada da massa total, obter-se-ão leituras subavaliadas.

O método gravimétrico está também sujeito a erros de amostragem, podendo ocorrer igualmente a perda de nitrato de amónio durante a fase de acondicionamento dos filtros a (20 ± 1) ºC e (50 ± 3) % de humidade relativa, por um período de 48 horas antes da pesagem.

5.12.5.2 Equipamento para calibração

A calibração dos amostradores de partículas consiste na calibração dos caudais de ar que passam através dos filtros de deposição.

A calibração dos caudais pode ser realizada com recurso a um sistema próprio de calibração, utilizando um medidor de caudais de transferência rastreado a um primário nacional ou internacional, capaz de fazer medições com uma exactidão de ± 2%. A calibração de caudais deve ser realizada com uma periodicidade de pelo menos três meses.

5.12.6 Procedimento de amostragem

Além dos critérios gerais de localização (Capítulo 2), é importante que a entrada esteja afastada de qualquer obstrução que possa influenciar o fluxo de ar, tal como paredes de edifícios, árvores, etc. Algumas bombas podem

libertar partículas como, por exemplo, cobre. A exaustão deste tipo de bombas deve, por isso, ser feita através de um tubo com um comprimento mínimo de 10 metros.

Os procedimentos de amostragem são diferentes para cada tipo de amostrador. Por este motivo, os procedimentos operativos de amostragem escritos devem basear-se no manual de operações do fabricante. Alguns procedimentos gerais são referidos a seguir:

- Inspeccionar visualmente o filtro para detectar possíveis irregularidades;
- Registar a identificação do filtro (número) na folha de registo de campo;
- Utilizar sempre pinças ao manusear o filtro ou, caso não seja possível, luvas anti-estáticas;
- Colocar o filtro correctamente, tendo em conta a face que fica virada para cima;
- Registar o caudal antes e após a amostragem, ou a leitura do caudal total, se estiver disponível;
- Anotar a data, hora, caudal, temperatura do ar e pressão atmosférica no início e no final da exposição. O valor da pressão atmosférica poderá ser obtido através de uma estação meteorológica que não se encontre muito afastada do local de amostragem;
- Registar quaisquer eventos esporádicos susceptíveis de afectarem os resultados, tais como, falhas de corrente, condições meteorológicas especiais (p. ex., trovoadas), actividades humanas ou outras que possam emitir partículas (queimadas, incêndios, obras, etc.), com indicação da sua posição relativamente ao local de amostragem.

Os filtros devem ser transportados e armazenados de modo a não sofrerem contaminações, p. ex., em caixas ou em sacos plásticos com fecho. Devem utilizar-se pinças, preferencialmente de material não-metálico ou com revestimento de *teflon*, pelo menos quando se destinam a determinações de metais pesados. Nunca se deve tocar nos filtros com os dedos. Após a amostragem, os filtros dos amostradores de grande volume devem ser dobrados em dois (com a parte exposta para o interior), colocados na embalagem de transporte e enviados para o laboratório para análise, assegurando que o filtro não seja exposto a temperaturas mais elevadas do que as registadas durante a amostragem.

Os filtros para amostragem, e antes da pesagem, devem ser acondicionados a uma temperatura de (20 ± 1) ºC e uma humidade relativa de (50 ± 3) %.

Os filtros já amostrados devem ser equilibrados nas mesmas condições antes de serem pesados.

O valor médio do caudal durante o tempo de amostragem deve estar compreendido num intervalo de ± 5% do valor (nominal) inicial, e todos os valores instantâneos durante o tempo de amostragem devem manter-se num intervalo de ± 10% do valor (nominal) inicial.

5.12.7 Calibração

Como se referiu, a calibração dos amostradores de partículas consiste na calibração do caudal de amostragem, que deverá ser pré-determinado e mantido constante ao longo de todo o período de amostragem.

É necessário calcular com rigor o volume de ar realmente aspirado, uma vez que dele depende a exactidão dos resultados, assim como é essencial manter um caudal constante através da entrada de amostragem, de forma a obter a característica de corte correcta para uma entrada selectiva de tamanho das partículas. Amostradores de PM_{10} utilizam diferentes tipos de controlo e de medição do caudal. O procedimento específico utilizado para a calibração ou verificação do caudal vai depender do tipo de controlo de caudal utilizado, o que obriga a aplicar técnicas de calibração

que dependem do tipo de equipamento e das recomendações do fabricante. No local devem existir instruções escritas para a calibração e manutenção do equipamento, devendo o operador estar familiarizado com as mesmas.

As calibrações devem ter uma periodicidade trimestral. A exactidão (erro) deve ser inferior a 2%.

Deve realizar-se um teste de fugas antes da calibração.

Para alguns modelos de amostradores, o caudal de ar é medido a partir de um sistema externo ao equipamento, utilizando uma cabeça com orifícios críticos calibrados e um sistema de vasos comunicantes (manómetro de água) indicador do caudal de aspiração. Considerando os níveis indicados pelo manómetro de água, é possível fazer a calibração do caudal de ar para os níveis correctos, acelerando ou desacelerando a rotação do motor. Nos casos em que não é possível fazer o ajuste directo, traça-se a curva de calibração do caudal em função da perda de pressão manométrica e calcula-se o factor de correcção.

Sempre que se proceda a qualquer intervenção no equipamento, nomeadamente no seu motor, devem também ser recalibrados os caudais de aspiração antes de se restabelecer a rotina de funcionamento do equipamento.

5.12.8 Manutenção

A manutenção do equipamento de amostragem deve seguir os procedimentos de manutenção especificados no manual de operações do fabricante. Alguns procedimentos gerais são referidos a seguir:

- Limpeza e lubrificação das cabeças de amostragem

Os orifícios do impactor e a superfície de impacto devem ser limpos regularmente. Subsequentemente, a superfície de impacto deve ser lubrificada, por ex., com uma fina camada de vaselina ou um lubrificante de silicone para vácuo. A limpeza e a lubrificação devem ser efectuadas, com mais ou menos frequência, consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem, normalmente em cada 20 amostragens. Dependendo da concentração de $PM_{2,5}$, deverão ser feitas mais frequentemente (por ex., após cada 5 amostragens).

- Verificação e/ou calibração do caudal (*)

Além de uma operação de manutenção regular, esta operação deve ser efectuada sempre que se verifique qualquer intervenção no motor de aspiração, incluindo a sua substituição.

- Verificação de fugas (teste de fugas) (*)

- Substituição das escovas do motor de aspiração, ou do próprio motor

(*) consoante o modelo de equipamento

5.13 Amostragem de dióxido de enxofre e amoníaco na forma gasosa e particulada

5.13.1 Introdução

Dada a importância destes poluentes e dos compostos óxidos de azoto (NOx), e os compostos orgânicos voláteis (COV), nos fenómenos de acidificação, eutrofização e formação de ozono troposférico, [COM (97) 88 final], a Directiva 2001/81/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2001, estabelece valores-limite nacionais de emissão até final de 2010. Esta Directiva inscreve-se no quadro de acompanhamento da Comissão Europeia, sobre a estratégia de combate aos fenómenos de acidificação, provocados pelas emissões destes poluentes. A Directiva prevê ainda que os Estados-Membros devem ainda preparar e manter actualizados, os inventários das emissões e das previsões de emissões nacionais anualmente para o SO_2, os NOx, os COV e o NH_3.

A deposição de poluentes acidificantes como o SO_2, NOx, e o NH_3 na vegetação, águas de superfície, solos, edifícios e monumentos implicam uma redução da alcalinidade dos lagos e cursos de água e tem efeitos agudos na biosfera. Por exemplo, a acidificação destruiu populações de peixes em milhares de lagos e cursos de água na Escandinávia, e muitas florestas ficaram vulneráveis às secas, doenças e insectos.

O efeito adicional de eutrofização dos compostos de azoto (N) pode também ser prejudicial para muitos ecossistemas com limitação em azoto. O azoto nos solos é fundamental para a nutrição das plantas. No entanto, as plantas têm necessidades variadas a este respeito. A deposição de compostos de azoto (NOx e NH_3) provenientes da atmosfera conduz a alterações nos ecossistemas terrestres e aquáticos, afectando assim os vegetais e a biodiversidade. A acidificação, o ozono troposférico e a eutrofização dos solos são fenómenos transfronteiriços, pelo que devem ser objecto de uma acção comunitária coordenada.

A correcta quantificação dos poluentes atmosféricos tais como os óxidos de azoto (NOx), azoto reduzido (NHy) e compostos de enxofre é um importante pré requisito para a avaliação do impacto das actividades antropogénicas nos ecossistemas naturais e semi-naturais. A deposição de dióxido de enxofre (SO_2), aerossóis de sulfato (SO_4^{2-}), ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl), têm um efeito directo no efeito de acidificação, mas mesmo a deposição do gás de amónia (NH_3) e do aerossol de amoníaco (NH_4^+) podem causar a acidificação, dependendo do seu destino no solo, água ou plantas, como já foi referido anteriormente. Os óxidos de enxofre e azoto, quando combinados com emissões de amónia e sulfato, podem, formar partículas de sais inorgânicos, constituindo a maior parte da poluição atmosférica.

A importância destes compostos na química da atmosférica e a sua influência nas alterações climáticas são motivos que suscitam o interesse científico neste assunto. Os aerossóis de sulfato são formados pela oxidação de SO_2 a ácido sulfúrico. A nucleação homogénea heteromolecular de ácido sulfúrico é umas das vias possíveis para a produção de aerossóis. A condensação de compostos gasosos com baixa pressão de vapor à superfície destas partículas provoca o seu crescimento e a formação de aerossóis com dimensões de 0,1 a 1 mm. Os aerossóis de sulfato podem também ser constituídos por sais de enxofre formados nas gotículas das nuvens e nevoeiros, podendo os sais de enxofre dissolvidos podem permanecer em suspensão na atmosfera após a evaporação da água das gotículas. Nestas gotículas, o ácido sulfúrico poderá ser totalmente ou parcialmente neutralizado por substâncias alcalinas igualmente solúveis em meio aquoso. O amoníaco é o único gás alcalino presente na atmosfera em concentrações significativas, sendo o seu papel na neutralização dos gases ácidos na atmosfera, tais como ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, hidrogenossulfato de amónio, de especial relevância. A reacção entre a amónia e as espécies ácidas é a principal responsável pelo transporte destes poluentes gases ácidos ao longo de grandes distâncias, sendo os seus efeitos no ecossistema alvo dependentes da concentração dos poluentes e da sensibilidade do ecossistema.

O método apresentado para a determinação do SO_2 e NH_3 na atmosfera no estado gasoso é um método passivo que recorre ao uso de favos impregnados com uma substância química, e de filtros impregnados para a determinação no estado associado às partículas. Os métodos passivos apresentam vantagens em relação aos métodos instrumentais contínuos, pois são menos onerosos, e são utilizados na monitorização da qualidade do ar no âmbito da Directiva Europeia 2008/50/EC de 21 de Maio, requerendo contudo análise em laboratório.

Os favos, são colectores eficientes de gases inorgânicos, tais como HONO, HNO_3 e NH_3 através da aplicação de diferentes revestimentos em laboratório. Um favo pode ser revestido com diferentes substâncias de absorção de gases, cada vez que é usado. Normalmente, o revestimento de carbonato de sódio/glicerol é usado na recolha de gases ácidos, tais como SO_2. O segundo favo, em série, é frequentemente revestido com uma solução de ácido fosfórico para a recolha de gases básicos como NH_3.

Os favos têm uma grande área superficial interior de 508 cm^2 é possível graças a 212 canais de fluxo hexagonais, com 2 mm de lado. Os favos são completamente feitos de vidro para evitar perdas de gás e de reduzidas dimensões 47mm de diâmetro e 38 mm de comprimento. O uso do mesmo material em todo o favo evita fissuras que podem ocorrer devido às grandes variações de temperatura. Se o tubo tiver as dimensões apropriadas em relação à taxa de fluxo e à velocidade de difusão do gás, este é efectivamente depositado nas paredes do tubo 4, enquanto se o fluxo for laminar, a deposição de partículas, nas paredes dos favos, é mínima.

O sistema de filtros aplicado é constituído por 3 filtros. O 1º filtro é um filtro de membrana com alta eficiência de recolha para partículas sub mícron, que é seguido por um filtro impregnado para a recolha dos gases ácidos que possam ter evaporado dos filtros de partículas, e seguido por outro filtro impregnado com ácido fosfórico para a recolha de amónia. Este conjunto de filtros não permite separar os compostos gasosos dos aerossóis obtendo-se a sua soma. Assim, a concentração total é igual á soma do poluente recolhido em aerossol pelo 1º filtro e a pelo recolhido no filtro impregnado. Usaram-se 2 filtros para a determinação do SO_2, um filtro de teflon e um filtro de quartzo impregnado com carbonato de cálcio. A adição da glicerina pode melhorar a eficiência de absorção do filtro impregnado em situações de humidade baixa.

O método de impregnação de filtros e dos favos é o método recomendado pela rede de medição da qualidade do ar EMEP, combinado com a cromatografia iónica. Quando necessário pode-se usar outro método de determinação, demosntrando-se que o método alternativo é equivamento nos limites de detcção e qualidade dos resultados obtidos.

5.13.2 Princípio

O ar que passa através do favos e depois através dos filtros. O primeiro favo está impregnado com carbonato de cálcio (Na_2CO_3) e glicerina para a recolha de dióxido de enxofre, o segundo favo está impregnado com ácido fosfórico para a recolha do amoníaco. Os favos são depois seguidos da sequência de 3 filtros. O primeiro filtro consiste numa membrana de *teflon* com elevada eficiência ara a recolha de partículas submícron, seguido por um filtro impregnado com hidrogeno carbonato de sódio para a recolha de dióxido de enxofre, e seguido por um filtro impregando com ácido fosfórico para a recolha da amónia que possa ter evaporado.

5.13.3 Materiais e acessórios

Equipamento de laboratório e instalações

Os equipamentos e materiais que se seguem são necessários para a preparação do cartucho e para a preparação, revestimento e extracção dos favos:

- Sistema de água ultrapura (18 megohm);
- Hotte com ar limpo;
- Balança de laboratório (sensibilidade: 0,1 mg);
- Proveta;
- Fonte de ar limpo;
- Material de vidro de laboratório;
- Luvas de vinil (PVC) sem pó;
- Água Milli-Q;
- Papel absorvente;
- Silicone;
- Detergente líquido de laboratório.

É recomendado que se use um sistema de água ultra pura Milli-Q. Para minimizar a contaminação o revestimento/extracção e a montagem/desmontagem dos cartuchos deve ser realizada numa *hotte* com ar limpo. É importante usar luvas isentas de pó e lavar as luvas antes da extracção e limpá-las com papel absorvente.

5.13.4 Equipamento

É apresentado um esquema da do equipamento de amostragem na Figura 5-27. Este consiste numa caixa com isolamento, com uma ventoinha interior de modo a permitira circulação de ar no seu interior. Deverá haver uma prateleira/cremalheira para a montagem da sequência de cartuchos (ou de um único cartucho), ao ramal de amostragem, válvulas electromagnéticas ligando o ramal de amostragem ao *manifold*, uma bomba membrana à prova de fugas que gera uma taxa de amostragem de 15 L/min, e um medidor de gás para o registo do volume de amostragem. As válvulas electromagnéticas, que activam cada um dos pontos de amostragem da prateleira, são accionadas através de um relógio electrónico. No entanto, a troca dos cartuchos e activação da amostragem, podem também ser feitos manualmente.

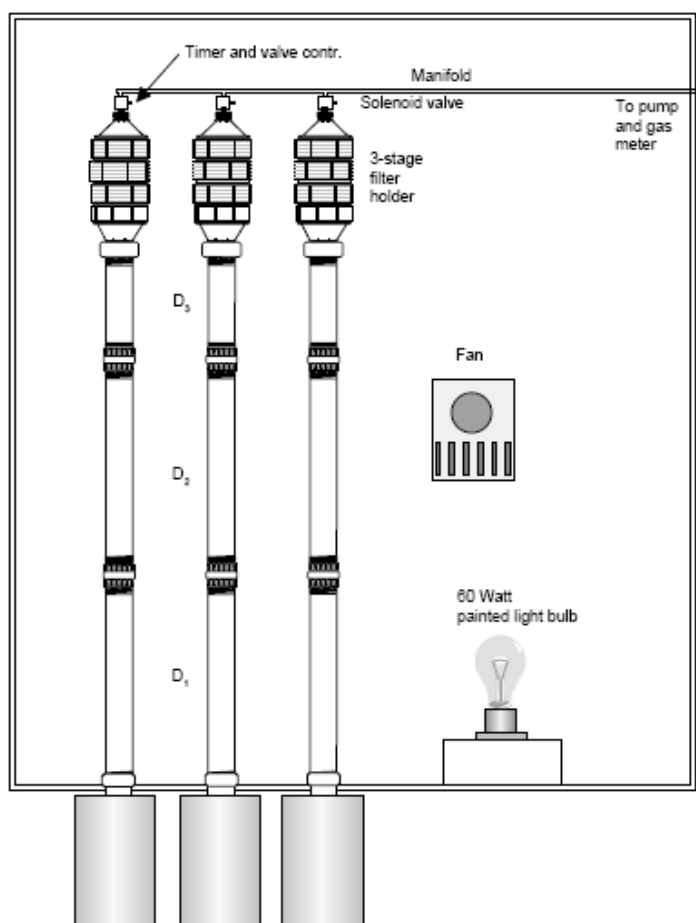



Figura 5-27
Esquema da do equipamento de amostragem.

5.13.5 Preparação dos cartuchos para a amostragem

5.13.5.1 Hotte com ar limpo

Para minimizar a contaminação durante o revestimento, a extracção e a montagem/desmontagem dos cartuchos, devem ser realizadas na *hotte* fechada com o ar limpo. Para tal, deverão ser colocados filtros revestidos com soluções de carbonato de sódio e de ácido fosfórico na *hotte*, de modo a absorver as espécies pretendidas. Deve-se deixar os filtros dentro da *hotte* pelo menos 5 minutos antes de se a usar para o revestimento/extracção e montagem/desmontagem dos cartuchos.

5.13.5.2 Limpeza

Cartuchos
O interior do cartucho deverá ser limpo com álcool para limpar qualquer resíduo de óleo. Limpar com água Milli-Q e deixar secar ao ar.

Entradas revestidas de Teflon
As novas entradas devem ser completamente enxaguadas com água Milli-Q e deixadas a secar ao ar, cobertas com papel. Depois de limpas devem ser guardadas em bandejas cobertas com papel.

Nota: Se for necessário secar rapidamente as entradas, estas podem ser enxaguadas com metanol e deixadas a secar na bandeja tapada com papel, ou pode-se usar um sistema de ar limpo para as secar.

Preparação dos O-rings
Os novos anéis do cartucho e as entradas revestidas de teflon necessitam de um fino revestimento de silicone de vácuo.

Seguir os passos para aplicar silicone no anel:

1. Limpar os anéis com papel húmido, se necessário.
2. Colocar uma pequena quantidade de silicone na ponta do dedo indicador e friccione-o no anel. Usar o polegar e o dedo indicador para espalhar a silicone até cobrir toda a superfície do anel.
3. Limpar o excesso da silicone dos dedos e depois use os dedos limpos para retirar qualquer excesso dos anéis.

Limpeza das placas de impacto
Seguir os passos para a limpeza das placas de impacto usadas:

1. Limpar o material recolhido e silicone das placas de impacto com papel limpo.
2. Usar ¼ do banho com água destilada com algumas gotas de detergente líquido de laboratório. As placas não deverão tocar-se porque a sonicação pode fazer com que o teflon que o reveste fique depositado na placa porosa do aço inoxidável.
3. Sonicar as placas de impacto durante 15 minutos.
4. Após a sonicação, enxagúe as placas e volte a repetir o tratamento de sonicação com uma solução de detergente quantas vezes as necessárias, até que não se soltem mais pedaços de silicone das placas durante a sonicação.
5. Após o silicone ter sido completamente removido das placas, usar repetidamente enxaguamentos e banhos sonicação (durante 5 minutos) com água destilada para remover completamente o restante detergente.
6. Cobrir as placas com papel e deixar secar ao ar ambiente.
7. Guardar as placas de impacto num saco limpo, com fecho.

5.13.5.3 Revestimento das placas de impacto

Seguir os seguintes passos para revestir as placas de impacto com silicone:

Nota: As placas de impacto devem estar completamente secas antes de serem revestidas com silicone.

1. Colocar as placas numa superfície limpa e lisa com o reservatório circular virado para cima (Figura 5-28).
2. Aplicar uma pequena quantidade de silicone na área do recorte do reservatório da placa de impacto.
3. Retirar o excesso de silicone da placa de impacto. O silicone deve de encher por completo a área recortada do reservatório.
4. Inserir a placa de impacto directamente na entrada do cartucho (virada para a entrada de ar) para amostragem, ou guardar as placas para usar no futuro. A área com silicone não deverá ser visível, quando se olha para a entrada do cartucho. Se, se vai guardar as placas de impacto, ir para o passo 5).
5. Para manter a silicone fora do contacto dos lados inferiores e lisos das outras placas, coloca-se as placas com silicone em pares com as partes com silicone viradas umas para as outras.

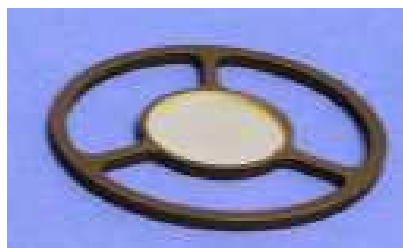



Figura 5-28
Imagem de uma placa de impacto.

Após cada amostragem, remover a área com silicone, no centro do impactor, onde seja visível o acumulado de partículas. Repor o silicone removido e repetir os passos de 3 a 4. Após 4 semanas de uso, limpar completamente cada placa de impacto.

Espaçadores de vidro e espaçadores HDPE (High **D**ensity **P**oly**E**thylene**)**
Deve-se enxaguar completamente os novos espaçadores de vidro e HDPE (Figura 5-29) com água Milli-Q. Deixá-los secar cobertos com papel, ao ar ambiente. Guardar os espaçadores de vidro e HDPE, limpos e secos, num saco limpo e com fecho. Se for necessário secar os espaçadores rapidamente, enxaguam-se com metanol e deixam se secar numa bandeja, cobertos com papel.

Figura 5-29
Imagem dos espaçadores de vidro e HDPE.

5.13.6 Revestimento e extracção dos favos

5.13.6.1 Procedimento de pré-revestimento do favo

Todos os favos, novos e usados, devem ser devidamente limpos e secos antes da amostragem.

<u>Procedimento de lavagem e secagem:</u>

1. Os favos devem ser completamente lavados com água destilada por, pelo menos, 2 minutos. Usar uma torneira de grande velocidade para lavar os tubos dos favos.

Nota: O processo de lavagem com água é muito importante para minimizar o valor de fundo. Se ainda se encontrarem valores de fundo muito elevados após a lavagem dos tubos do favo, estes deverão ser lavados por mais tempo, antes de serem usados para amostragem.

2. Após a lavagem, enxaguar os favos com água Milli-Q pelo menos 3 vezes, para ter a certeza de que todos os tubos do favo tenham sido enxaguados.
3. Após enxaguar, bater gentilmente os favos nos papéis limpos para retirar toda a água dos tubos do favo.
4. Colocar todos os favos numa bandeja de plástico limpa, coberta com papel. Colocar mais papel sobre os favos, deixando-os secar ao ar ambiente.

Nota: Se for necessário secar rapidamente os favos, enxagúe-os com metanol e deixe-os secar na bandeja, cobertos com papel, ou use um sistema de ar limpo para os secar mais depressa.

5. Após os favos estarem secos, tapar ambas as extremidades de cada favo com as tampas vermelhas limpas e guardá-los em tinas/recipientes etiquetadas, antes de revestir. Se, se for usar revestimento de ácido cítrico, embeba os favos em ácido clorídrico 1N por várias horas para reduzir os iões de sódio e amónia de fundo (background). Enxagúe o ácido dos favos usando o procedimento acima descrito.

5.13.6.2 Procedimento de revestimento do favo

Para minimizar a contaminação dos favos, estes deverão ser revestidos e secos numa hotte com ar limpo. É necessário ter uma fonte de tampas vermelhas de polietileno (tamanho EC-32) limpas e secas, antes do revestimento dos favos. Para equilibrar a pressão dentro do favo, metade das tampas deverão ter um furo. Usar uma agulha para fazer os furos nas tampas e marcá-las cortando um pequeno pedaço do bordo das tampas.

Ter a atenção de minimizar a exposição dos favos ao ar da sala durante o revestimento, porque os gases ácidos e a amónia do ar do laboratório podem causar contaminação. Para reduzir o tempo de secagem e para proteger os favos de contaminação, passar ar limpo e seco, através dos favos revestidos recentemente, até que estejam secos.

<u>O material seguinte deverá estar disponível durante o processo de secagem do favo:</u>

- Recipiente com as tampas vermelhas de polietileno (sem furo).
- Recipiente com as tampas vermelhas de polietileno (com furo).
- Recipiente para o material usado.
- Recipiente com tampas limpas para tapar os favos revestidos.
- Provetas de 10 mL.
- Copo para a solução de recipiente usada.
- Bandeja com favos tapados e limpos, para serem revestidos.
- Bandeja limpa para a secagem dos favos revestidos.
- Luvas de vinil, sem pó.

Nota: É importante usar sempre luvas sem pó. Enxaguar as luvas com água Milli-Q antes do revestimento, e secar as luvas limpando-as com papel.

Seguir o procedimento para revestir e secar os favos:

1. Antes de começar o procedimento de revestimento e secagem, colocar luvas, sem pó. Assim que se estiver a usar as luvas, enxaguá-las com água Milli-Q e secá-las com papel.
2. Retirar a tampa vermelha etiquetada (com furo), dum favo limpo e seco. Certificar que a outra tampa vermelha fica na outra extremidade do favo.
3. Gentilmente adicionar 10 mL da solução de revestimento pela extremidade aberta do favo.
4. Tapar a extremidade aberta com uma tampa vermelha limpa, com furo.
5. Segurar o favo com o polegar e o dedo médio. Colocar o dedo indicador no buraco da tampa para evitar qualquer fuga através do furo quando se vira favo.
6. Inverter e reverter gentilmente o favo 10 vezes para cada lado para misturar a solução de revestimento. Rodar o favo cerca de 120º ao longo do seu eixo e repetir o processo de inverter e reverter. Isto vai garantir que todos os tubos do favo estão completamente revestidos.
7. Retirar a tampa com furo.
8. Derramar o excesso de solução de revestimento para o copo dos desperdícios.
9. Bater gentilmente o favo numa pilha de papéis para assegurar que não há bolhas de líquido dentro dos tubos do favo.

10. Retirar a outra tampa vermelha, que não tem furo, da extremidade do favo.
11. Bater gentilmente o favo no copo dos desperdícios para remover qualquer resto de solução de revestimento do favo.
12. Secar o favo, durante 5 minutos, com ar sintético (10 L/min). O favo revestido com carbonato de sódio leva mais tempo a secar.
13. Limpar a superfície exterior do favo com papel embebido com água Milli-Q.
14. Colocar tampas vermelhas, secas e limpas (sem furos) nas extremidades do favo (identificado) e colocar numa tina/recipiente lavado que está coberto com papéis no fundo ou preceder de imediato à montagem do cartucho.

5.13.6.3 Procedimento de extracção do favo

Para minimizar a contaminação dos favos, a extracção deverá ser realizada numa *hotte* de ar limpo, usando sempre luvas sem pó.

O seguinte equipamento e materiais são necessários para o processo de extracção dos favos:
1. Tampas vermelhas de polietileno sem furo.
2. Tampas vermelhas de polietileno com um furo cada.
3. Um recipiente para o material usado.
4. Provetas graduadas de 10 mL.
5. Frascos limpos para a recolha do extracto.
6. Luvas de vinil sem pó.

Seguir os passos para a extracção, dos gases amostrados, dos favos:
1. Calçar luvas de vinil sem pó. Enxaguá-las com água Milli-Q e secá-las com papel.
2. Transferir a etiqueta no topo da tampa vermelha para o frasco de recolha da amostra.
3. Limpar a superfície exterior do favo com papel embebido em água Milli-Q.
4. Colocar uma nova tampa vermelha, sem furo, numa das extremidades do favo. Evitar usar força excessiva porque o bordo da tampa pode distorcer. Isto vai levar a que a solução de extracção escape pelas tampas durante o processo de extracção. Quando o favo está destapado, segurá-lo apenas pela superfície lateral. Não deixar que os dedos toquem nos extremos do favo quando este está sem tampa.
5. Adicionar 10 mL de água Milli-Q à extremidade aberta do favo usado para a amostragem do NH_3, e adicional 10 mL da solução de H_2O_2 ao favo usado para a amostragem de SO_2.
6. Tapar imediatamente esta extremidade com uma tampa vermelha, seca e limpa, que não tenha furo. Evitar pressão excessiva ao se colocar a tampa.
7. Segurar o favo colocando o polegar na tampa que não tem furo e colocar o dedo médio na tampa que tem furo. Colocar o dedo indicador sobre o furo, para evitar qualquer fuga através do furo, durante se vira o favo.
8. Gentilmente, inverter e reverter o favo 10 vezes para cada lado. Depois rodar o favo cerca de 120º em torno do seu eixo e inverter e reverter mais 10 vezes. Isto vai assegurar de que todos os tubos foram enxaguados com a solução de extracção.
9. Segurar o favo com a tampa com furo para cima. Agitar o favo forçando o líquido para o fundo deixando a solução de extracção permanecer no fundo da tampa sem furo.
10. Retirar a tampa com furo, do cimo do favo. Segurar firmemente a tampa vermelha do fundo e remover cuidadosamente o favo da tampa. A maioria da solução de extracção deverá permanecer na tampa do fundo. Se a solução de extracção não sair, agitar gentilmente de novo o favo para que a solução de extracção saia do favo para a tampa vermelha.
11. Verter a solução de extracção para o frasco de recolha e fechar correctamente o frasco e identificar.
12. Colocar o frasco com o extracto num suporte e guardá-los a numa zona escura e fresca.

5.13.7 Revestimento e extracção dos filtros

5.13.7.1 Preparação dos filtros para amostragem - Lavagem

Para cada lote de filtros deve-se avaliar os seus valores de branco. Sempre que necessário estes devem ser lavados, de modo a eliminar contaminações.

Os filtros de quartzo são colocados num recipiente de polietileno com tampa. Adiciona-se 100 mL de solução de lavagem. Fecha-se o recipiente e agita-se durante 1 h. Após 1 hora retira-se a solução e repete-se o processo de lavagem 6 vezes. Após a última lavagem os filtros vão ser secos. Para tal são colocados em caixas de petri com as tampas abertas e transferidos para uma estufa a 50ºC durante 12 h. Os filtros secos são transferidos com pinças para um recipiente para serem armazenados.

Os filtros de *teflon* não precisão de nenhum pré-tratamento, mas os seus valores de branco têm de ser verificados sempre que se enceta uma nova caixa de filtros.

5.13.7.2 Procedimento de revestimento dos filtros

Um filtro de quartzo limpo é posto com as ranhuras voltadas para cima numa caixa de petri protegida contra a luz. Depois distribui-se uniformemente 50mL de solução de revestimento. Depois fecha-se bem a caixa de Petri.

5.13.7.3 Procedimento de extracção dos filtros

O filtro com as partículas, é colocado num recipiente de polietileno, devidamente identificado, adiciona-se 10 mL de água Milli-Q. Agita-se durante 60 minutos no agitador. A solução resultante é filtrada para um frasco de recolha de amostra através de uma membrana de filtração de 0,45 μm.

5.13.7.4 Considerações ao revestimento e extracção

Valores elevados de branco
Se, se encontrar um valor de branco elevado, poderá haver várias razões para tal. Por exemplo:

a) O favo não está suficientemente limpo. Para resolver este problema embeba-o em HCL 1N e lave-o com água destilada da torneira por mais tempo.
b) Enquanto se reveste o favo, mantê-lo longe do nosso corpo pondo-o bem dentro da *hotte* de ar limpo. Uma vez que a nossa respiração contém muita amónia que pode ser absorvido pelo favo.
c) A solução de revestimento pode não ser recente ou a solução não ter sido feita dentro de uma *hotte* com o ar limpo.

Se encontrar um valor de branco elevado de ião sulfato, provavelmente não se limpou suficientemente bem o novo favo antes da amostragem. Deve-se lavar os favos com água destilada da torneira durante muito tempo, antes de os usar para amostragem. Repetir este processo até que se obtenha um nível baixo de ião sulfato. Os níveis de concentração do ião sulfato são bons indicadores para testar as suas capacidades para a limpeza dos favos.

Se sentir uma dor de cabeça durante ou após o revestimento, isto significa que poderá ter sido exposta a grandes níveis de metanol. Usar um ventilador para fornecer ar fresco fora da *hotte*. Não usar um ventilador forte, porque este forte fluxo pode empurrar o ar da sala para dentro da *hotte* de ar limpo e contaminar os favos.

Se as tampas vermelhas verterem durante o revestimento, pode ser devido a:

a) As tampas do fim estão muito apertadas.
b) Não se usou uma tampa com furo.
c) Segurou-se no favo com demasiada força. Isto pode gerar alguma pressão que vai empurrar a solução para fora do favo.

Se as tampas vermelhas verterem durante o revestimento, limpe apenas o favo com papel embebido em água Milli-Q. Para além disto, substituir os papéis que estão a cobrir o fundo da *hotte*. Perdas de solução durante a extracção, pode levar a erros na determinação da concentração.

5.13.8 Preparação das soluções de lavagem e revestimento na determinação de NH_3

5.13.8.1 Preparação das soluções para a determinação de NH_3

Reagentes:

- Ácido fosfórico 85%
- Água desionizada
- Metanol

Ácido fosfórico em metanol

Transfere-se 207 μL de ácido fosfórico para um balão graduado de 100 mL e são adicionadas umas gotas de água desionizada. Encher o balão volumétrico com metanol até ao risco.

5.13.8.2 Preparação das soluções para a determinação de SO_2

5.13.8.2.1 Preparação da solução de revestimento do favo e do filtro para a determinação de SO_2

Solução para revestimento dos favos - 1% Na_2CO_3/1%solução de glicerina

Coloca-se, num balão de 100 mL, 1 g de Na_2CO_3 e 815 μL de glicerina, que são combinados com 50 mL de água desionizada e agita-se até a completa dissolução. Enche-se o balão com metanol até à marca.

Solução de revestimento dos filtros para a determinação do SO_2

Coloca-se num balão de 100 mL 1,0 g de Na_2CO_3, um pouco de água desionizada. Agita-se até à dissolução completa e enche-se o balão com água desionizada até à marca.

Solução de extracção para os denuders

Num frasco/balão de 100 mL coloca-se aproximadamente 50 mL de água desionizada, e adiciona-se com uma pipeta 167 μL de peróxido de hidrogénio a 30%. Enche-se o balão com água desionizada até à marca.

5.13.9 Montagem/desmontagem dos cartuchos

5.13.9.1 Montagem dos cartuchos

Seguir os passos para montar os cartuchos (Figuras 5-30, 5-31, 5-32, 5-33):

1. Para minimizar a contaminação dos favos, deve-se montar e desmontar os cartuchos dentro da *hotte* de ar limpo, usando sempre luvas limpas, sem pó.
2. Colocar no compartimento superior do cartucho, em sequência, os seguintes componentes (Figura 5-31):
    a. Um filtro de fibra de vidro revestido com ácido fosfórico
    b. Uma tela de filtro plástica
    c. Um filtro de fibra de vidro revestido com carbonato de sódio
    d. Uma tela de filtro plástica
    e. Um filtro de teflon
    f. Uma tela de filtro plástica
3. Colocar no compartimento inferior do cartucho, os seguintes componentes em sequência (Figura 5-32):
    a. Uma mola de metal
    b. Um anel espaçador
    c. Um favo revestido com ácido fosfórico.
    d. Um anel espaçador
    e. Um favo revestido com carbonato de sódio
    f. Um anel espaçador
    g. Um espaçador de vidro
4. Fechar o cartucho
5. Colocar tampas plásticas em ambas as extremidades do sistema para excluir o ar ambiente.

Nota: Se apenas se fosse usar um favo revestido, colocar um espaçador de vidro antes e depois do favo. Por exemplo, iria se inserir os seguintes equipamentos no cartucho usando a sequência: 1) mola de metal; 2) espaçador de vidro; 3) anel espaçador HDPE; 4) Favo revestido; 5) anel espaçador HDPE; 6) espaçador de vidro; 7) anel espaçador HDPE; 8) placa de impacto da entrada.

Figura 5-30
Imagem de um cartucho**.**

Figura 5-31
Sequência de telas de filtro plástica para a amostragem de gases particulados.

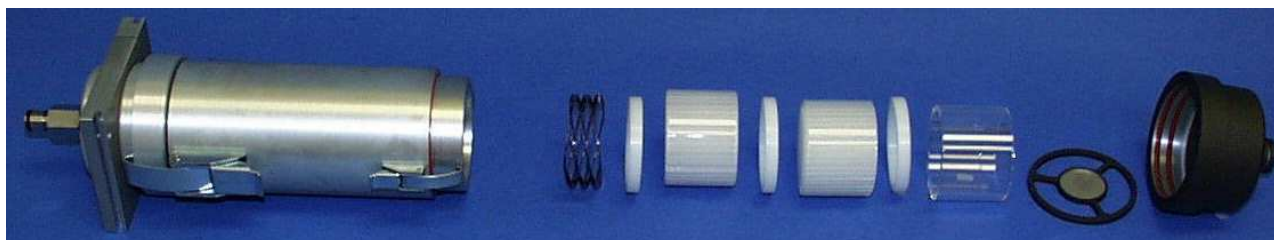



Figura 5-32
Elementos a introduzir num cartucho para a amostragem de gases atmosféricos. Os elementos apresentados da esquerda para a direita são: mola, espaçador de, favo revestido com ácido fosfórico, espaçador, favo revestido com carbonato de cálcio, espaçador e espaçador de vidro.

Figura 5-33
Imagem de um filtro de teflon e da tela de plástico de suporte aos filtros introduzidos no cartucho.

5.13.9.2 Desmontagem dos cartuchos

Os materiais seguintes são necessários para desmontar o cartucho:
- Tampas vermelhas limpas, 2 para cada favo
- Frascos com tampa para extrair os filtros, um para cada filtro
- Papel absorvente
- Esguicho com água Milli-Q
- Pinças de filtros
- Tina para o material sujo

Seguir os passos seguintes para o desmontar dos cartuchos:

Importante: não desmonte o cartucho ao ar ambiente. Certificar-se de usar sempre luvas de vinil (PVC), sem pó.

1. Abrir o cartucho, abrindo os fechos que prendem a tampa.
2. Inclinar o cartucho de modo a que os espaçadores deslizem para fora.
3. Fazer deslizar para fora, o 1º favo (revestido com carbonato de sódio) e tapar imediatamente ambas as extremidades, com tampas vermelhas limpas.
4. Colocar o favo tapado sobre papel limpo.
5. Retirar o 2º espaçador HDPE e colocá-lo no recipiente/tina.
6. Fazer deslizar para fora o 2º favo. Tapar ambas as extremidades com tampas vermelhas, limpas.
7. Retirar o 3º espaçador HDPE e a mola.
8. Abrir o cartucho dos filtros.
9. Retirar as telas com os filtros, fazendo-os deslizar de modo a não de desmanchar o conjunto.
10. Retirar a 1ª tela de filtro plástica.
11. Com uma pinça para filtros limpa, retirar o filtro de *teflon* e colocá-lo num prato de petri de vidro, invertido.
12. Usar um bisturi acabado de limpar, ou tesouras limpas, e fazer 6 cortes no disco rígido na borda do filtro de *teflon*. Enquanto se corta o filtro, pode ser necessário segura-lo com a pinça. Colocar o filtro cortado dentro do frasco para extracção, tape-o firmemente e identifique-o.
13. Remover a 2ª tela plástica.
14. Com uma pinça limpa, retirar o filtro revestido com carbonato de sódio.
15. Colocá-lo dentro do frasco para extracção. Tapá-lo e identificar.
16. Remover a 3ª tela plástica.
17. Com uma pinça limpa, retirar o filtro revestido com ácido fosfórico e colocá-lo dentro do fraco de extracção. Tapá-lo e identificar.

5.13.10 Calculo dos resultados

5.13.10.1 Apresentação dos resultados de amoníaco na atmosfera sobre a forma gasosa e particulada

Para a determinação das concentrações de NH_3 nos favos (NH_3 gasoso) e nos filtros (NH_3 particulado) usaram-se as equações 1 e 2

$$Q_i = (X_i - X_{Br}) \times V_i \times 1000$$

Onde:
Q_i : massa (μg) de NH_4^+;
X_i: concentração de NH_4^+ em solução (mg/L);
X_{Br}: Concentração de NH_4^+ do branco (mg/L);
V_i: volume da solução de extracção (L)

$$C_i = \frac{Q_i \times F}{V_i}$$

Onde:
C_i: concentração de NH_3 (μg/m^3);
Q_i: massa (μg) de NH_4^+,
F: factor de conversão para NH_4^+/NH_3 (0,6667)
V_i: volume de ar amostrado (m^3)

5.13.10.2 Apresentação dos resultados de dióxido de enxofre na atmosfera sobre a forma gasosa e particulada

Para a determinação das concentrações de SO_2 nos favos (SO_2 gasoso) e nos filtros (SO_2 particulado) usaram-se as seguintes equações:

$$Q_i = (X_i - X_{Br}) \times V_i \times 1000$$

Onde:
Q_i: massa (µg) de SO_4^{2-};
X_i: concentração de SO_4^{2-} em solução (mg/L);
X_{Br}: Concentração de SO_4^{2-} do branco (mg/L);
V_i: volume da solução de extracção (L)

$$C_i = \frac{Q_i \times F}{V_i}$$

Onde:
C_i: concentração de SO_2 (µg/m^3);
Q_i: massa (µg) de SO_4^{2-},
F: factor de conversão para SO_4^{2-}/SO_2 (0,6667)
V_i: volume de ar amostrado (m^3)

6 Métodos analíticos

6.1 Determinação do pH na precipitação - método potenciométrico

6.1.1 Princípio

O método baseia-se na determinação da diferença de potencial entre um eléctrodo de vidro sensível às diferenças de actividade do ião hidrogénio entre a solução no seu interior e a solução em que está mergulhado — denominado eléctrodo indicador — e o eléctrodo de referência, que deverá ter um potencial constante, independentemente da solução na qual está imerso. A diferença de potencial medida é comparada com o potencial obtido quando ambos os eléctrodos são imersos numa solução de concentração hidrogeniónica ou de pH conhecidos — solução tampão.

O pH é definido pela fórmula:

$$pH\ (amostra) = pH\ (referência) + E\ (amostra) - E(referência)\frac{F}{RT\ \log 10}$$

Onde:
E são os potenciais dos eléctrodos,
R é a constante universal dos gases perfeitos,
T é a temperatura absoluta e
F é a constante de Faraday.

Este é um pH definido experimentalmente. O padrão primário e o tampão mais usado para a calibração do medidor de pH é o hidrogenoftalato de potássio a 0,05 M, o qual tem um pH de 4 a 20 ºC e uma actividade do ião hidrogénio de 10^{-4} M, calculada com base em pressupostos teóricos (convenção de Bates-Guggenheim). As soluções tampão de pH conhecido estão especificadas pelo *NIST* (*National Institute of Standards and Technology*).

Em amostras de precipitação, a força iónica encontra-se geralmente entre 10^{-3} e 10^{-5}. O coeficiente de actividade para catiões monovalentes tais como o ião hidrogénio estará, por conseguinte, entre 0,95 e 0,99, o que corresponde a uma diferença inferior a 0,02 unidades de pH entre o pH e o - log [H^+]. Mais crítico, é assumir-se que o potencial de um eléctrodo de referência é constante quando se passa de uma solução relativamente concentrada de hidrogenoftalato de potássio para amostras de precipitação extremamente diluídas. O problema surge devido à possibilidade inerente de se produzir um potencial de junção líquida entre a solução interna do eléctrodo de referência e a solução-amostra. Este potencial de junção líquida é tanto maior quanto maior for a diferença de força iónica entre as duas soluções. Uma forma de ultrapassar este problema consiste em diminuir ao máximo a interface entre a solução interna e a amostra, pelo que foram propostos vários formatos de células de pH para irem ao encontro deste critério. Os actuais instrumentos de pH e sistemas de eléctrodos demonstraram ultrapassar os problemas acima mencionados. Testes feitos com eléctrodos comerciais, utilizando soluções diluídas de ácidos e soluções tampões de baixa força iónica com concentrações conhecidas de iões hidrogénio comprovaram a eficiência dos mesmos.

É, no entanto, altamente recomendado que se faça a verificação do sistema de eléctrodos a intervalos regulares, medindo o pH aparente de uma solução de fraca força iónica. As leituras de pH deverão situar-se entre 0,02 e 0,05 unidades de pH do resultado "teórico". Se tal não for o caso, ou se a leitura for instável durante a agitação da solução, deve substituir-se o eléctrodo de referência. Eléctrodos de vidro novos devem ser testados em, pelo menos, duas soluções tampão a fim de se confirmar se respondem segundo a equação de Nernst. Os eléctrodos de referência devem ser guardados, preferencialmente, numa solução de cloreto de potássio diluída (0,1 M).

6.1.2 Equipamento

O medidor de pH deve ter a capacidade de fazer leituras com aproximação a 0,02 ou, preferencialmente, 0,01 unidades de pH.

É necessário utilizar-se um eléctrodo de vidro e um de referência para o medidor de pH. O eléctrodo de referência deve ser apropriado a medições em soluções de fraca força iónica e ser, preferencialmente, do tipo calomelanos, com solução interna de cloreto de potássio saturado. Pode utilizar-se também um sistema de eléctrodos combinados, ou seja, uma única sonda onde estão incorporados os eléctrodos de vidro e de referência.

Seja qual for o tipo de eléctrodos utilizados, deve verificar-se sempre se o seu desempenho é aceitável.

6.1.3 Material e acessórios

- Copos de vidro de borossilicato ou polietileno;
- Barra de agitação magnética revestida a *teflon*.

6.1.4 Reagentes

- Soluções tampão para a calibração do medidor de pH recomendadas pelo U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST):

1. Hidrogenoftalato de potássio (C_6H_4 (COOH) (COOK)) a 0,5 M
   pH = 4,00 a 20 ºC
   pH = 4,01 a 25 ºC

Dissolver 10,12 g de hidrogenoftalato de potássio, C_6H_4 (COOH) (COOK), ao qual foi previamente retirada a humidade a 120 ºC, em 1000 mL de água destilada.

2. Dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) a 0,025 M e hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4)
   pH = 6,88 a 20 ºC
   pH = 6,86 a 25 ºC

Dissolver 3,39 g de dihidrogenofosfato de potássio, KH_2PO_4, e 3,53 g de hidrogenofosfato de sódio, Na_2HPO_4, aos quais foi previamente retirada a humidade a 120 ºC, em 1000 mL de água destilada.

Pode usar-se também, em vez de hidrogenofosfato de sódio anidro, 4,43 g de Na_2HPO_4 dihidratado ($Na_2HPO_4 \bullet 2H_2O$) sem lhe retirar a humidade.

Também podem ser usadas soluções tampão comerciais, que devem ser verificadas com as soluções tampão padrão primárias descritas anteriormente. As soluções tampão devem ser guardadas no escuro, em frascos de borossilicato ou de polietileno, devidamente fechados.

- Preparação de soluções tampão a partir de soluções comerciais

Todas as soluções devem ser preparadas com água destilada ou de qualidade adequada (isenta de CO_2).

Solução de ácido clorídrico 0,1 M

É preparada por diluição da ampola "TITRISOL" de ácido clorídrico, 0,1 M, ou por diluição de 8,5 mL de ácido clorídrico conc. (d = 1,18), a 1000 mL com água destilada.

Solução Tampão de pH

São preparadas por diluição das ampolas "TITRISOL" de tampão, de pH 4,0, 7,0, e 9,0 ou outros, se necessário, segundo indicação da embalagem. Deve ser utilizada água destilada recentemente fervida e arrefecida.

6.1.5 Calibração

O medidor de pH deve ser calibrado de acordo com o manual de instruções do aparelho, usando uma ou, de preferência, duas soluções tampão.

Regista-se a temperatura da solução tampão. A calibração deve ser efectuada após a medição de cada conjunto de amostras.

6.1.6 Procedimento analítico

1. O valor de pH da amostra é medido de acordo com o manual de instruções do aparelho, tendo-se o cuidado de lavar o eléctrodo com água destilada antes de o mergulhar na amostra e retirar cuidadosamente o excesso de água com um papel macio (sem esfregar). A amostra deve ser agitada, mas não de uma forma demasiado vigorosa;
2. A solução tampão para calibração e a amostra devem estar à mesma temperatura ou apenas com uma diferença de 2 ºC;
3. Regista-se também o valor da temperatura da solução no momento da medição;
4. Armazenam-se os eléctrodos numa solução de cloreto de potássio a 0,1 M ou de acordo com as instruções do fabricante. O eléctrodo de referência nunca deve ser guardado em água destilada.

6.1.7 Verificação do estado dos eléctrodos

Como foi referido anteriormente, o comportamento do eléctrodo de referência constitui a principal fonte de erro numa medição de pH, principalmente em soluções de fraca força iónica. Para verificar a eficiência do funcionamento do eléctrodo de referência, devem ser realizadas medições de controlo em ácidos diluídos ou tampões diluídos para averiguar se os valores obtidos estão correctos para soluções de força iónica baixa. Pode ser usada neste teste uma solução que deverá dar um pH de ~4. Uma solução de HCl a 10^{-4} M deve dar um pH de 3,99 ± 0,05.

As medições feitas em soluções com fraca força iónica, com agitação, não devem apresentar diferenças significativas das medições efectuadas na mesma solução sem agitação.

Geralmente a junção líquida entre a solução-amostra e a solução saturada de KCl no eléctrodo de referência é formada por um disco de fibra de cerâmica porosa. Se a agitação da solução-amostra for demasiado fraca, a solução concentrada de KCl vai fluir lentamente através deste capilar; se, pelo contrário, a agitação for demasiado vigorosa, o meio iónico pode ficar diluído, o que vai aumentar o potencial da junção líquida, que deve ser evitado. O potencial da junção líquida pode também aumentar se a ligação porosa se encontrar obstruída por impurezas.

6.2 Determinação de mercúrio na precipitação seca e húmida

6.2.1 Princípio

O método baseia-se no de Hatch e OTT. O mercúrio existente na amostra é oxidado em meio ácido na presença de permanganato de potássio, passando a Hg^{2+}. O permanganato em excesso é reduzido pela hidroxilamina e o mercúrio é reduzido a mercúrio metálico (Hg0), pelo cloreto estanoso. O Hg0 da solução, através de aeração e circulando em circuito fechado, passa para a célula de absorção. O vapor de mercúrio na forma atómica absorve uma radiação emitida por uma fonte de luz a 253,7 nm. A variação de energia transmitida pela célula é detectada por um tubo fotosensível - UV.

Interferências
Altas concentrações de cloretos interferem na determinação do mercúrio, havendo para isso necessidade de um adicional de permanganato (cerca de 25 mL) e o correspondente em hidroxilamina. O cobre também poderá interferir, mas só em concentrações acima de 10 mg/L. Uma possível contaminação pelos sulfuretos será eliminada também, pela adição de permanganato de potássio.

6.2.2 Equipamento

- Analisador de Mercúrio Coleman Modelo M.A.S.-50 e/ou Modelo 50-D, munido de computador e sistema de aeração.
- Balança analítica
- Estufa

6.2.3 Material e acessórios

- Frascos tipo Winkler de boca esmerilada com perfeita adaptação ao arejador.
- Balões volumétricos
- Pipetas volumétricas
- Micropipetas
- Provetas graduadas
- Frascos escuros para reagentes
- Pipetadores

6.2.4 Reagentes

Todas as soluções devem ser preparadas com água ultra-pura. Todos os reagentes devem estar *isentos de mercúrio*.
O ácido nitrico (HNO_3) utilizado pode ser ultra-puro ou destilado num destilador de ácidos.

Solução de permanganato de potássio, a 5%, (m/v)
Pesar 50 g de permanganato de potássio, $KMnO_4$, e diluir a 1000 mL com água ultra-pura. Guardar em frasco escuro.

Solução de hidroxilamina hidroclórica
Dissolver 15 g de hidroxilamina hidroclórica, $HO.NH_3$ Cl em água ultra-pura e completar o volume a 1000 mL. Guardar em frasco escuro no frigorífico.

Solução de cloretos estanoso, a 10%, (m/v)
Dissolver 100 g de cloreto estanoso, $SnCl_22H_2O$, em 193,5 mL de ácido clorídrico conc. (d=1,18). Perfazer o volume a 1000 mL com água ultra-pura. Guardar em frasco escuro no frigorífico.

SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO, 6 N
Diluir 388 mL de ácido nítrico, HNO_3 conc, em água ultra-pura, completando o volume a 1000 mL.

Solução de ácido sulfúrico, 18N
Adicionar 500 mL de ácido sulfúrico, H_2SO_4 conc, a 500 mL de água ultra-pura.

Solução de ácido nítrico a 0,5%
Diluir 5,0 mL de ácido nítrico, HNO_3 concentrado, em agua ultra pura, completando o volume a 1000 mL.

Solução padrão-mãe
Encontram-se comercializadas soluções padrão de mercúrio.

Solução intermédia
Sempre que seja necessário preparar uma solução intermédia a partir da solução mãe.

6.2.5 Procedimento analítico

6.2.5.1 Preparação de padrões

Preparar os padrões de calibração de acordo com a gama de concentração pretendida, tendo em conta que o padrão de menor concentração é o do limite de quantificação.

Fase de oxidação
A cada frasco contendo os padrões e já com 1 mL de permanganato de potássio, adicionar:
- 5,0 mL de ácido nítrico, 6 N e agitar. Aguardar aproximadamente 15 segundos.
- 5,0 mL de ácido sulfúrico, 18 N e agitar. Aguardar aproximadamente 45 segundos.

Fase de redução
Adicionar 5,0 mL de solução de hidroxilamina hidroclórica e agitar. O padrão ficará transparente (aguardar aproximadamente 15 segundos). Adicionar 5,0 mL de solução de cloreto estanoso e imediatamente introduzir o arejador, ficando fechado o circuito. Registar o valor máximo da leitura, obtido ao fim de aproximadamente 45 - 50 segundos. Retirar o arejador, lavá-lo com o esguicho e colocá-lo numa superfície limpa. Verificar se o sinal desce ao ponto zero de absorvância e iniciar o procedimento com novo padrão.

Tratamento da amostra
Medir 100 mL da amostra ou a amostra diluída a 100 mL com solução de ácido nítrico a 0,5% e seguir todos os passos indicados anteriormente.

Nota 1: No caso das amostras com muita matéria orgânica e em que se verifica o desaparecimento da cor rosa do permanganato, há que adicionar um excesso deste reagente até a cor rosa permanecer.

Limite de quantificação
Neste caso o limite de quantificação corresponde ao padrão de menor concentração (excluído do branco). Este valor será confirmado pela leitura de um padrão de controlo de concentração equivalente.

6.2.6 Controlo de qualidade

6.2.6.1 Analisador de mercúrio

Curva de calibração diária, traçada com um branco e pelo menos três padrões de calibração. As curvas de calibração são aceites com o coeficiente de correlação ≥0,995. Para os padrões de calibração estabeleceu-se como critério de aceitação/rejeição a %DIFF.≤20%

Para todo o tipo de matriz, o Controlo de Qualidade, para um máximo, de 20 amostras, deverá ser:
- ensaio em branco;
- padrões de controlo/MRC/MR;

O critério de aceitação/rejeição para as medições dos padrões de controlo é de ±20% do valor verdadeiro.

- 1 ensaio de recuperação, sempre que seja possível;

Para os ensaios de recuperação considera-se como critério de aceitação/rejeição o intervalo de 75-125%. O cálculo do ensaio de recuperação é efectuado da seguinte forma:

$$\%\ de\ recuperação = \frac{X_{ad} - X_p}{C_p} \times 100$$

Em que:
X_{ad} – Leitura da amostra com adição padrão
X_p – Leitura da amostra tal e qual
C_p – Concentração do padrão adicionado

- 1 ensaio em duplicado;

Para os ensaios em duplicado considera-se como critério de aceitação/rejeição o de 20%. A % de desvio dos duplicados é calculada da seguinte forma:

$$\%\ desvio\ dos\ duplicados = \frac{(X_2 - X_1)}{X_m} \times 100$$

Em que:
X_1 – Leitura do menor valor
X_2 – Leitura do maior valor
X_m – Média de valores

6.2.7 Apresentação de resultados

6.2.7.1 Resultados inferiores/superiores à gama de trabalho

Aceita-se valores de amostras cuja concentração não ultrapasse em mais 10% do valor da concentração do padrão mais baixo e mais alto da curva de calibração.

6.2.7.2 Arredondamentos

Se num resultado o dígito seguinte ao que se pretende arredondar for 5, o arredondamento é feito para o par mais próximo.

Exemplo: 2,445 arredondamento 2,44
2,635 arredondamento 2,64

6.2.7.3 Apresentação do resultado final

O critério para os algarismos significativos tem por base o erro máximo admissível: 20% do primeiro padrão da curva de calibração.

6.3 Determinação de Arsénio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Crómio (Cr) e Niquel (Ni) na precipitação seca e húmida

6.3.1 Princípio

Este método descreve a determinação multielementar de elementos metálicos, na gama de ultra-traço, por Espectrometria de Emissão Atómica com Acoplamento Indutivo de Plasma e Espectrometria de Massa (ICP-MS).

O princípio fundamental desta técnica baseia-se numa descarga de plasma a alta temperatura a qual gera iões. As amostras líquidas são introduzidas, através de um sistema composto por uma câmara de nebulização e de um nebulizador, num plasma de radiofrequência sendo o seu arrastamento efectuado por um fluxo de Argon. A amostra é bombeada a 1 mL/min por aspiração directa ou através de uma bomba peristática, cuja função é assegurar um fluxo constante do líquido e eliminar diferenças de viscosidade entre amostras, padrões e brancos. Esta emerge na base do plasma sob a forma de um aerossol e à medida que percorre as diferentes zonas de aquecimento da torcha é dessolvatada, vaporizada, atomizada e ionizada. Quando atinge a zona analitica do plasma (aproximadamente a 6000-7000 K e 1 atm) apresenta-se já na forma de átomos e de iões excitados, representando a sua composição elementar.

Os iões são extraidos do plasma para uma zona em vácuo através de uma interface, cujo objectivo é, facilitar o transporte eficaz dos iões de modo a que mantenham a sua integridade eléctrica, desde o plasma até ao analisador de massa. A interface consiste em dois cones metálicos sucessivos, de Ni ou Pt, com orificios de diâmetro milimétrico. Depois de os iões serem gerados no plasma, passam através do primeiro cone (***sampler***), com um orificio de 0,8-1,2mm de diâmetro para a região entre os dois cones, que se encontra a uma pressão inferior (1-3 torr). O feixe de iões é posteriormente extraído através do orificio do segundo cone (***skimmer*** com diâmetro de 0,4-0,8 mm), até à secção frontal do espectrómetro de massa que é mantida a 10^{-3}–10^{-4} torr.

O sistema de focagem iónica consiste em uma ou mais lentes iónicas que promovem o transporte dos iões do analito desde a região de interface até à zona de separação de massa, rejeitando o mais possível componentes de matriz e espécies não analítos. Este sistema tem também como função impedir a passagem de partículas, espécies neutras e fotões para o analisador de massa (quadrópolo) e consequentemente para o detector.

O sistema de detecção do espectrómetro de massa efectua a contagem do número de iões que emergem do analisador de massa. O detector converte os iões em impulsos eléctricos, os quais são contados pelo seu circuito de medição integrada.

A intensidade do sinal pode ser medida no detector em dois modos diferentes: o modo analógico e o modo de contagem por impulsos. No modo analógico o sinal é medido como uma corrente que é subsequentemente convertida em equivalentes contagens por segundo (***cps***). Este modo é utilizado na medição de sinais de alta intensidade. No modo de contagem por impulsos medem-se sinais de baixa intensidade ($< 2x10^6$ cps) .

Em ICP-MS os dados na forma de contagens por segundo (***cps***) são tratados pelo espectrómetro de massa através de dois modos de operação: varrimento contínuo ao longo do intervalo de massa seleccionado (***scanning***); ou de pico em pico de massa (***peak jump***). O modo de operação de varrimento contínuo gera espectros de sinal de intensidade *versu* massa e é utilizado para avaliar a forma dos picos e para a identificação qualitativa dos elementos presentes. Durante o modo *peak jump,* as medições de intensidade do sinal num tempo de aquisição (***dwell time***) por unidade de massa variável (10-100 ms) são feitas para cada pico de massa. O equipamento adquire informação na massa mais leve durante o *dwell time* definido e, passa para as próximas massas seleccionadas. Este tipo de sequência na recolha de informação para todos os isótopos seleccionados é designado por ***sweep***.

Operacionalmente, a qualidade dos dados obtidos também depende da estabilidade do sinal que por sua vez tem relação directa com os seguintes parâmetros:

- ***Uptake time*****:** tempo necessário para que a amostra seja transportada desde o amostrador automático até ao plasma (varia entre 50 a 100 s)
- ***Pre-experiment delay time****:* tempo de estabilização do sinal após a injecção da amostra no plasma (≅20 s)
- ***Washout time****:* tempo de lavagem do percurso de introdução da amostra para a lavagem do percurso entre as amostras (varia entre 60 e 180 s)
- ***Dwell Time***: tempo de aquisição de informação para medir a intensidade do sinal.

6.3.1.1 Padrão Interno

Embora os equipamentos de ICP-MS forneçam sinais relativamente estáveis em extensos períodos de tempo, o afastamento do sinal ao longo do tempo (*drift*) ocorre e deve ser corrigido para garantir boa qualidade das análises quantitativas. Esta correcção pode ser feita por padronização interna, isto é a normalização de todos os dados para um isótopo não analito presente na mesma concentração ou em concentrações conhecidas em todas as amostras, brancos e padrões. Os padrões internos devem ser de espécies monoisotópicas e não interferentes. A escolha destes padrões depende da composição da amostra e deve seguir os seguintes critérios:

- Não estar presente na amosta;
- Não interferir espectralmente com os elementos matriz ou do analito;
- Não interferir espectralmente com as massas do analito;
- Agrupado com elementos do analito com um intervalo de massa semelhante;
- Ter um potencial de ionização semelhante ao grupo de elementos do analito, de modo a comportar-se de modo semelhante no plasma;
- Não deverão ser elementos considerados contaminantes para o meio ambiente.

Alguns dos padrões internos mais comuns incluem o ^{9}Be, ^{45}Sc, ^{59}Co, ^{74}Ge, ^{89}Y, ^{103}Rh, ^{115}In, ^{169}Tm, ^{175}Lu, ^{187}Re e ^{232}Th.

6.3.1.2 Interferências

Ter um conhecimento prévio das interferências associadas a um conjunto particular de amostras ditará os passos de preparação da amostra e a metodologia instrumental a usar para a sua análise. As interferências são classificadas em três grupos principais: espectrais, de matriz e fisicas.

Interferências espectrais

<u>- Poliatómicas ou moleculares</u>

Este tipo de sobreposições é provavelmente o tipo de interferências mais importante e comum em ICP-MS e são produzidas pela combinação de dois ou mais átomos ionizados.

São causadas por diversos factores como a presença de componentes da matriz ou do solvente na amostra, a presença de outros elementos analitos ou a entrada de O ou N da atmosfera circundante, mas estão usualmente associadas ao gás do plasma e do nebulizador.

<u>- Óxidos, hidróxidos, hidretos e espécies duplamente carregadas</u>

São produzidas pelos elementos da amostra combinados com H, ^{16}O ou ^{16}OH (tanto da água como do ar) para formar iões hidretos (H), óxidos (^{16}O) e hidróxidos (^{16}OH) moleculares, que ocorrem a massas 1, 16 e 17 respectivamente

mais altas que a massas de analito. Estas interferências assumem grande importância em amostras com lantanídeos ou elementos refractários, por formarem espécies moleculares (particularmente óxidos) com sobreposição espectral em outros elementos do mesmo grupo. Associadas às interferências espectrais com óxidos, existem as de espécies duplamente carregadas. Estas são espécies geradas quando se forma um ião com uma carga positiva dupla em oposição a uma carga positiva normal. O resultado é um pico de metade da sua massa original. Tal como na formação dos óxidos, o nível de formação de espécies duplamente carregadas está relacionado com as condições de ionização no plasma.

Interferências Isobáricas

As interferências espectrais denominadas por sobreposições isobáricas são produzidas principalmente por diferentes isótopos na amostra que criam interferências espectrais na mesma massa do analito.

Interferências não espectrais – efeitos de matriz

Outra classe de interferências em ICP-MS corresponde às não espectrais que ocorre pela supressão de sinal causada pela matriz. Existem dois tipos de interferências induzidas pela matriz:

- O efeito de transporte na amostra que consiste na supressão fisica do sinal do analito causada pelos componentes da matriz ou a supressão do sinal devido ao seu impacto na temperatura de ionização da descarga do plasma

- Efeitos de carga espaço: a magnitude da supressão de sinal é o resultado de uma fraca transmissão de iões ao longo do sistema de lentes iónicas devido a efeitos de carga-espaço induzidos pela matriz. Este tipo de interferências vai provocar a desfocagem do feixe iónico, diminuindo a sensibilidade e aumentando os limites de detecção. Os iões com maior razão massa/carga dominarão o centro do feixe iónico e forçarão os iões mais leves para o exterior.

Interferências Fìsicas

Estas interferências estão associadas a processos fisicos durante o transporte da amostra para o plasma, durante a conversão da amostra no plasma e a transmissão dos iões pela interface plasma-espectrómetro de massa. As interferências físicas podem ocorrer na transferência da solução para o nebulizador (por efeitos de viscosidade), na fase de formação do aerossol e no transporte da amostra para o plasma, ou durante os processos de excitação e ionização dos iões dentro do próprio plasma. Concentrações de sólidos na amostra superiores a 0.2% (p/v) podem contribuir para depósitos de material nos cones reduzindo o diâmetro efectivo dos orifícios e portanto a transmissão iónica.

Interferências de memória

Este tipo de interferências ocorre quando os isótopos de elementos de uma amostra anterior contribuem para os sinais de uma nova amostra. Os efeitos de memória podem resultar da deposição de amostra nos cones e da intensificação do material da amostra na tocha e na câmara de nebulização.

6.3.1.3 Gama de aplicação

Segundo as especificações dos manuais do equipamento (MI-MET163-1 e 163-2) é possivel analisar todos os elementos metálicos cujos isótopos se encontrem nas regiões de 4,5 uma (unidade de massa atómica) a 245,5 uma, excepto as regiões que vêm bloqueadas de fábrica (para protecção do detector).

As gamas de concentrações usadas na medição dos diferentes analitos, variarão e serão adaptadas consoante a concentração, expectável para os analitos presentes das amostras. Serão escolhidos os isótopos recomendados pelo manual de instruções do equipamento e caso não seja possível devido a interferências seleccionar-se-á outro(s) isótopo(s) alternativo(s).

6.3.2 Equipamento

- Espectrofotómetro de Emissão Atómica com Acoplamento Indutivo de Plasma e Espectrómetrode Massa (X Series^{II} ICP-MS)
- Amostrador automático com cobertura em acrilico
- Diluidor Automático
- Micopipeta Electrónica RAININ EDP3-plus (10-100μl)
- Micopipeta Electrónica RAININ EDP3-plus (20-200μl)
- Micopipeta Electrónica RAININ EDP3-plus (100-1000μl)
- Micopipeta Electrónica RAININ EDP3-plus (500-5000μl)

6.3.3 Reagentes

Todas as soluções devem ser preparadas com água ultra pura (Milli-Q MET61). Usar reagentes do grau ultrapuro ou equivalente.

Solução de ácido nítrico
O ácido nítrico utilizado é purificado por destilação em destilador de ácidos (Millestone DuoPur) sempre antes de ser utilizado. Sempre que se justifique serão efectuadas diluições do ácido. A concentração deste variará de acordo com a matriz a analisar, água natural ou filtros de ar, 0,5% e 20%, respectivamente

Solução padrão-mãe
Encontram-se no mercado soluções padrão concentradas para cada elemento utilizadas em análise elementar e soluções padrão mistas utilizadas em análise multielemento especificamente para Espectroscopia Atómica em que, de modo geral: 1 mL < > 1,00 mg

Os padrões de calibração serão preparados de acordo com a gama de concentrações pretendidas em balão volumétrico aferido com conformidade H. Para análise multielemento pode ainda ser utilizada uma solução padrão mista preparada por combinação de soluções padrão mãe de cada elemento.

Solução intermédia
Sempre que necessário preparar uma solução intermédia a partir da solução padrão mãe em balões volumétricos aferidos com conformidade H.

Solução padrão de calibração
Preparar os padrões de calibração de acordo com a gama de concentrações pretendida em balão volumétrico, aferido com conformidade H.

Solução de padrão interno
Preparar o padrão interno numa gama de concentração suficientemente abrangente, por exemplo, entre 20 a 200μg/L, de modo a obter um sinal estável de forma a garantir uma boa correcção e precisão nos resultados.

Solução de optimização do sistema ("Tune solutions")
Encontram-se disponíveis no mercado soluções TUNE multielementares e com diferentes concentrações apropriadas à inicialização e optimização do sistema.

Branco de calibração
Usar uma das soluções preparadas, como é indicado no ponto ***solução de ácido nítrico*** conforme o tipo de preparação e matriz da amostra a analisar.

Branco de lavagem
Preparar uma solução de água ultra-pura e HNO_3 a 4% (v/v).

Branco de digestão
Solução de filtros de ar em branco com ácido nítrico sujeita ao mesmo tratamento das amostras.

Solução padrão de controlo da qualidade analítica
Preparar um padrão de controlo do limite de quantificação (LQ) e outro correspondente ao meio da recta de calibração, com uma solução ácida aquosa a partir de material de referência disponível ou utilizar material de referência certificado. Utilizar a mesma matriz ácida que a utilizada na preparação dos padrões de calibração. Tratar esta solução como uma amostra desconhecida seguindo todo o procedimento de preparação e medição.

Árgon
Utilizar Argon com grau de pureza 99,996%.

6.3.4 Procedimento analítico

Para a análise de metais totais, deve-se usar um frasco de 250 mL. A amostra deverá ser acidificação a pH<2 com HNO_3 concentrado. Esta deve ser refrigerada e armazenada por um máximo de 6 meses. Deve-se passar o frasco três vezes pela amostra.

6.3.4.1 Preparação das amostras

O tratamento da amostra depende do tipo de matriz e do objectivo da determinação. As amostras de águas naturais são analisadas diluidas 1:5, com água ultra pura (Milli-Q), independentemente da sua origem. Tratando-se de amostras de filtros de ar é necessário efectuar previamente o pré-tratamento da amostra por digestão ácida**,** sempre que se justificar efectuar diluições.

6.3.4.2 Modo operatório

Traçado da recta de calibração
Para o traçado da recta de calibração usar padrões preparados diariamente de acordo com a secção 6.3.3.

Análise de amostras
No caso de amostras de filtros de ar, amostras digeridas, iniciar cada operação analisando o branco digerido. Isto permitirá verificar a qualidade dos reagentes usados na preparação da amostra, bem como detectar possíveis contaminações.

Colocar as amostras no amostrador automático e proceder de acordo com as indicações dos manuais de instrução do equipamento. Sempre que se justificar alterar a gama de concentrações de trabalho.

6.3.5 Controlo de qualidade

Critérios de Aceitação/Rejeição

RELATÓRIO DE PERFORMANCE DO EQUIPAMENTO ("**Performance Report**")
Efectuar um "Performance Report" com pelo menos uma das soluções referidas em: "Soluções de optimização do sistema" na secção 6.3.3. Aceitar o relatório de performance se este cumprir os critérios de sensibilidade, estabilidade, "background", verificação da calibração de massas, resolução de picos e formação de óxidos estabelecidos pelo fabricante do equipamento.

Se este relatório falhar qualquer um destes critérios, corrigir o problema e repetir a operação de "performance" até esta garantir que o problema está corrigido.

Curva de calibração
Curva de Calibração diária, traçada com no mínimo três padrões e um branco e com coeficiente de correlação ≥ 0,9990

Padrões de calibração
As gamas de concentração das curvas de calibração são estabelecidas do seguinte modo:

- Padrão de menor concentração (1º Padrão) - concentração igual ao Limite de Quantificação (LQ) para o método e parâmetro após correcção do respectivo factor de diluição no caso das amostras de água natural.
- Restantes Padrões- concentrações múltiplas do 1º padrão.

Critério de Aceitação para o desvio padrão relativo (DPR):

- Padrão de menor concentração ≤ 20%
- Restantes padrões ≤ 10 %

Nota: Sempre que a maioria dos padrões de calibração cumpram os critérios de Aceitação/Rejeição a curva de calibração será aceite.

Padrões de controlo
O critério de aceitação/rejeição para medições de padrões de controlo é de no máximo ± 20% do valor verdadeiro.

Padrão interno
O critério de aceitação/rejeição para leituras de padrão interno é de no máximo ± 15% do valor obtido no branco de calibração.

Matérias de referência certificados (MRCs) - quando disponíveis
Sempre que possível o controlo será efectuado utilizando materiais de referência certificados cujos limites de aceitação/rejeição estão estabelecidos no próprio certificado.

Nota: Quando o prazo de validade dos MRCs tiver expirado ou for omissso, estes serão usados como materiais de referência e aplicar-se-á o critério de ± 20% do valor certificado.

Amostras de exercícios de intercomparação laboratorial

As amostras provenientes de ensaios interlaboratoriais, e após a recepção do respectivo relatório de desempenho, serão usadas como materiais de referência (MR) e aplicar-se-à o critério de ± 20% do valor de referência.

Ensaios duplicados

Critério de aceitação para ensaios de duplicados é de 20%. A percentagem de desvio dos duplicados é calculada da seguinte forma:

$$100 \times \frac{X_1 - X_2}{X_m}$$

Em que:

X_1 = valor mais elevado

X_2 = menor valor

X_m = média de valores

Limites analíticos

O LD e LQ são estabelecidos com base no cálculo do desvio padrão de uma série (n≥30) de ensaios em branco independentes (dias e condições de rotina diferentes)

A partir do desvio padrão dos ensaios em brancos obtidos diariamente:

$$LD = M_b + 3 \times d_p$$
$$LQ = M_b + 10 \times d_p$$

Em que :

M_b = valor médio dos ensaios em branco

$d_p \equiv$ desvio padrão dos ensaios em branco

Na ausência de dados suficientes o L.Q. será igual ao valor da concentração do padrão de menor concentração da curva de calibração (confirmado pela leitura de um padrão de controlo de concentração equivalente).

Águas limpas

O controlo de qualidade é efectuado através do agrupamento de lotes de 10 amostras, no qual se efectua a leitura de:

- 1 ensaio em duplicado
- 1 ensaio em branco
- 1 ensaio de recuperação
- 1 padrão de controlo/MRC

Efectuar uma nova calibração por cada lote de 20 amostras.

Os valores dos ensaios de recuperação dever-se-ão situar no intervalo de 80%-120%

$$100 \times \frac{X_{ap} - X_p}{C_p}$$

Em que:

x_{ad} = leitura da amostra com adição de padrão

x_p = leitura da amostra tal e qual
C_p = concentração do padrão adicionado

Filtros de ar
O controlo de qualidade é efectuado por lote de 10 amostras (n.º limitado pela capacidade do rotor do Microondas):

No mínimo 1 ensaio em branco e 1 padrão de controlo (filtro total ou fracção de filtro com adição de uma concentração de analito definida), sempre que possível.

Os valores dos ensaios de recuperação dever-se-ão situar no intervalo de 80%-120%.

Critério de Aceitação/Rejeição de "Brancos" de digestão
Serão aceites como valores de brancos de digestão (expressos em concentração), aqueles cujo valor seja ≤ 20% do LQ ou do 1º padrão usado para a construção da curva de calibração.

6.3.6 Cálculos e correcções

Correcção de Diluição: no caso de diluição da amostra, multiplicar o resultado pelo Factor de Diluição (DF) calculado do seguinte modo.

$$DF = \frac{Peso\ ou\ volume\ final}{Peso\ ou\ volume\ inicial}$$

Descontos de "brancos"
Ao serem realizadas digestões de amostras são efectuados em simultâneo brancos de digestão que são analisados com as amostras; os valores obtidos para estes "brancos" são no final descontados no valor obtido para os diferentes parâmetros e amostras, apurando-se assim o resultado corrigido. Quando o valor desses "brancos" for em valor negativo assume-se como zero (0,00).

6.3.7 Resultados

Os resultados relativos ao elemento analisado são expressos na unidade inicialmente seleccionada a qual depende do tipo de matriz analisada e da gama de concentrações.

O critério de expressão de resultados é o seguinte:

6.3.7.1 Apresentação do Resultado Final

O critério de aceitação para os algarismos significativos é de 15% do valor do primeiro padrão usado para a construção da curva de calibração.

Resultados inferiores / superiores à gama de trabalho
Para todos os métodos e gamas de trabalho aceitam-se valores de amostras cuja concentração não ultrapasse em mais de 10% o valor da concentração do padrão mais baixo e mais alto da curva de calibração.

6.4 Determinação de Cobre (Cu) e Zinco (Zn) na precipitação seca e húmida

6.4.1 Princípio

A espectrofotometria de emissão óptica baseia-se na obtenção de um espectro de emissão multielemento por excitação térmica a temperatura elevada. Esta temperatura é atingida no meio de um plasma criado sobre um fluxo de árgon por um indutor de alta frequência, 40 MHZ o qual é usado para ionizar o árgon na torcha excitar os átomos da uma amostra finamente pulverizada (aerosol) por ele transportado. Os átomos excitados emitem energia no seu comprimento de onda sob a forma de fotões que são detectados opticamente e medidos electronicamente. Este fenómeno é visualizado em termos da relação que existe entre a intensidade de emissão a um dado comprimento de onda e a concentração para cada analito. O sistema óptico compreende um monocromador Echelle duplo. A radiação é transferida directamente do plasma para o monocromador. O prisma do monocromador actua como um sistema de pré-selecção de forma a seleccionar a gama de comprimentos de onda desejada para a passagem no monocromador de Echelle. O espectrofotómetro OPTIMA 3000 possui um detector do tipo Segmented - Array Charge Compled permite abranger simultaneamente diferentes porções do espectro havendo medição simultânea do pico de emissão e do espectro do "background". Em relação ao espectrofotometro OPTIMA 2000"Dual View" (DV), tem a característica de se poder usar a torcha em duas posições – Radial e Axial. Este espectrofotometro possui um detector do tipo CCD (charged coupled device) bidimensional, permite abranger sequencialmente diferentes porções do espectro havendo medição sequencial do pico de emissão e do espectro do "background".

Gama de aplicação
Este método é aplicável às gamas do espectro do visível e UV (150 a 700 nm). As gamas de concentrações usadas na medição dos diferentes analitos, variarão e serão adaptadas consoante a concentração dos analitos presentes nas amostras. De modo geral serão usados os comprimentos de onda de maior sensibilidade, caso isso não seja possível por razões de interferência espectral ou outras seleccionar-se-á outro comprimento de onda.

INTERFERÊNCIAS
Alguns dos equipamentos dipinobilizam "softwares" que permite usar padrões internos e correcção de elementos interferentes (CEI) no entanto, esta técnica só pode ser utilizada desde que a concentração do elemento interferente se situe dentro da gama linear de concentrações, a matriz se mantenha constante e as condições do plasma inalteradas. A técnica CEI corrige a interferência fazendo uma única medição do interferente, criando a partir daí um factor matemático que é aplicado às medições subsequentes do analito.

Ambos os espectrofotometros permitem utilizar a técnica do Ajuste Espectral Multicomponente (AEM), esta técnica mede não só o interferente mas também a contribuição de "background" da matriz, criando desta forma uma fórmula de correcção mais completa e exacta. A AEM utiliza um modelo dos mínimos quadrados múltiplo linear baseado numa análise do analito puro, da matriz e do branco.

6.4.2 Equipamento

Espectrofotómetro de Emissão Atómica com Acoplamento Indutivo de Plasma simultâneo ou Espectrofotómetro de Emissão Atómica com Acoplamento Indutivo de Plasma sequencial.

6.4.3 Reagentes

Todas as soluções devem ser preparadas com água ultra pura. Usar reagentes do grau ultrapuro ou equivalente. O ácido nítrico será destilado em destilador de ácidos.

Solução de ácido nítrico
Diluir o ácido já destilado em água ultra-pura e homogeneizar. A concentração em ácido variará conforme se trate de água natural (0,2% - 0,5%) ou águas residuais (10%).

Solução de água régia
Diluir os ácidos na proporção de 1:3; HNO_3: HCl, em água ultra-pura e homogeneizar. Esta solução é usada nos ensaios a algumas matrizes sólidas.

Solução padrão-mãe
Encontram-se no mercado soluções padrão concentradas para cada elemento utilizadas em análise elementar e soluções padrão mistas utilizadas em análise multielemento especificamente para Espectroscopia Atómica em que, de modo geral: 1 mL < > 1,00 mg

Preparar os padrões de calibração de acordo com a gama de concentração pretendida em balão volumétrico, aferido com conformidade H. Para análise multielemento pode ainda ser utilizada uma solução padrão mista preparada por combinação de soluções padrão mãe de cada elemento.

Solução intermédia
Sempre que necessário preparar uma solução intermédia a partir da solução padrão mãe em balões volumétricos aferidos com conformidade H.

Solução padrão de calibração
Preparar os padrões de calibração de acordo com a gama de concentrações pretendida em balão volumétrico, aferido com conformidade H.

Branco de calibração
Usar uma das soluções preparadas em "Solução de ácido nítrico"; conforme o tipo de matriz e de preparação de amostra efectuada.

Branco de digestão
Solução de água ultra pura e ácido/mistura de ácidos sujeita a todo o manuseamento das amostras (lamas, solos, sedimentos e águas residuais). No caso de filtros de ar, solução de filtro de ar em branco com ácido destilado sujeita também ao mesmo tratamento que as amostras de filtros de ar.

Solução padrão de controlo da qualidade analítica
Preparar uma solução aquosa a partir de material de referência disponível ou utilizar material de referência certificado.Utilizar a mesma matriz ácida que a utilizada na preparação dos padrões de calibração ("Solução de ácido nítrico"). Tratar esta solução como uma amostra desconhecida seguindo todo o procedimento de preparação e medição.

Árgon
Utilizar Argon com grau de pureza 99,996%.

6.4.4 Procedimento analítico

Para a análise de metais totais, deve-se usar um frasco de 250 mL. A amostra deverá ser acidificação a pH<2 com HNO_3 concentrado. Esta deve ser refrigerada e armazenada por um máximo de 6 meses. Deve-se passar o frasco três vezes pela amostra.

6.4.4.1 Preparação da amostra

No caso de amostras de águas limpas a amostra é analisada directamente, se não existir matéria em suspensão. Caso esta exista filtrar, centrifugar ou decantar conforme se justifique, o resultado deve ser no caso da amostra filtrada expresso em metal dissolvido. Tratando-se de amostras sólidas (sedimentos, lamas, solos, biota ou filtros de ar) é necessário efectuar uma digestão ácida.

6.4.4.2 Modo operatório

Traçado da recta de calibração
Para o traçado da recta de calibração seguir as indicações dos manuais de instrução do equipamenti usando soluções padrão e branco.

No caso de amostras digeridas iniciar cada operação analisando o branco de digestão da amostra (solução sujeita a todo o manuseamento que a amostra a analisar). Isto permite verificar a qualidade dos reagentes usados na preparação da amostra, bem como detectar possíveis contaminações.

Colocar as amostras no amostrador automático e proceder de acordo com as indicações dos manuais de instrução do equipamento.

Sempre que se justificar efectuar diluições ou alterar a gama de concentrações de trabalho.

6.4.5 Controlo de qualidade

6.4.5.1 Critérios de Aceitação/Rejeição

Curva de calibração

Curva de Calibração diária, traçada no mínimo com três padrões e um branco.

- Para gamas de concentração ≤ 2 mg/L: cc ≥ 0,995
- Para gamas de concentração ≥ 2 mg/L: cc ≥ 0,9990

Padrões de calibração

As gamas de concentração das curvas de calibração são estabelecidas do seguinte modo:

1) Padrão de menor concentração (1º Padrão) - concentração igual ao Limite de Quantificação (LQ) para o método e parâmetro.
2) Restantes Padrões- concentrações múltiplas do 1º padrão.

Critério de Aceitação para o desvio padrão relativo (DPR) de Padrões e Amostras Concentração ≥ 2 mg/L:

- Padrão de menor concentração bem como amostras que coincidam nessa concentração: ≤ 10%
- Restantes padrões bem como amostras que coincidam nessa concentração: ≤ 5 %

Concentração ≤ 2 mg/L:

- Padrão de menor concentração bem como amostras que coincidam nessa concentração: ≤ 25%
- Restantes padrões bem como amostras que coincidam nessa concentração: ≤ 15%

Nota: Sempre que a maioria dos padrões de calibração cumpram os critérios de Aceitação/Rejeição a calibração será aceite.

Águas naturais, de consumo humano e amostras digeridas

O controlo de qualidade é efectuado por lote de no máximo 20 amostras, no qual se efectua a leitura de:

- Ensaios em branco
  - Águas naturais e de consumo humano: no mínimo 1 ensaio
  - Amostras digeridas: serão aceites como valores de brancos de digestão (expressos em concentração), aqueles cujo valor seja ≤ 20% do LQ ou do 1º padrão usado para a construção da curva de calibração.

- 1 Ensaio em Duplicado

Critério de aceitação para amostras é de:

- 20% para gamas de concentração ≤ 2 mg/L
- 15% para gamas de concentração ≥ 2 mg/L

A % de Desvio entre os duplicados é calculada da seguinte forma:

$$100\frac{(X_1 - X_2)}{X_m}$$

Em que:

x_1 = valor mais elevado

x_2 = menor valor

x_m = média de valores

- 1 Ensaio de Recuperação:

Considera-se como critério de aceitação/rejeição:

- Águas naturais e de consumo humano: 80%-120%
- Amostras liquídas digeridas: 75%-125%

O cálculo do ensaio de recuperação é efectuado do seguinte modo:

$$100 \times \frac{(X_{ad} - X_p)}{C_p}$$

Em que:

x_{ad} = leitura da amostra com adição de padrão

x_p = leitura da amostra tal e qual

C_p = concentração do padrão adicionado

Efectuar ensaios de recuperação em amostras sólidas digeridas sempre que possível

• 1 Padrão de Controlo/MRC/MR
- Para os padrões de controlo o critério de aceitação/rejeição para as medições é de no máximo ± 20% do valor verdadeiro.

Sempre que seja possível utilizar MRC/MR cujos limites estão estabelecidos no próprio certificado.

Nota: Quando o prazo de validade dos MRCs tiver expirado ou for omisso, estes serão usados como materiais de referência e aplicar-se-á o critério de **± 20%** do valor certificado.

• Amostras de exercícios de Intercomparação Laboratorial
As amostras provenientes de ensaios interlaboratoriais e após recepção do respectivo relatório de desempenho, serão usadas como materiais de referência (MR) e aplicar-se-á o critério de ± 20% do valor de referência.

Limites analíticos

O LD e LQ são calculados através de:

1) A partir do desvio padrão dos ensaio em brancos obtidos diariamente:

$$LD = M_b + 3 * d_p$$
$$LQ = M_b + 10 * d_p$$

Em que:
M_b = valor médio dos ensaios em branco
$d_p \equiv$ desvio padrão dos ensaios em branco

Na ausência de dados suficientes pode-se optar pela determinação do L.Q. por um destes dois testes a seguir indicado:

2) O valor da concentração do padrão de menor concentração da curva de calibração (confirmado pela leitura de um padrão de controlo de concentração equivalente).

3) O valor resultante da razão $\frac{10 \times Sy_{/x}}{declive}$ em que $Sy_{/x}$ é o erro padrão da regressão linear estatística e o declive da curva de calibração.

6.4.5.2 Cálculos e correcções

Correcção de Diluição: no caso de diluição da amostra, multiplicar o resultado pelo Factor de Diluição (DF) calculado do seguinte modo.

$$DF = \frac{Peso\ ou\ Volume\ final}{Peso\ ou\ Volume\ inicial}$$

Descontos de "brancos"

Ao serem realizadas digestões de amostras são efectuados em simultâneo brancos de digestão que são analisados com as amostras; os valores obtidos para estes "brancos" são no final descontados no valor obtido para os diferentes parâmetros e amostras, apurando-se assim o resultado corrigido. Quando o valor desses "brancos" for em valor negativo assume-se como zero (0,00).

6.4.5.3 Resultados

Os resultados relativos ao elemento analisado são expressos na unidade inicialmente seleccionada a qual depende do tipo de matriz analisada e da gama de concentrações.

Apresentação do Resultado Final
O critério de aceitação para os algarismos significativos é de 15% do valor do primeiro padrão usado para a construção da curva de calibração.

Resultados inferiores/superiores à gama de trabalho
Para todos os métodos e gamas de trabalho aceitam-se valores de amostras cuja concentração não ultrapasse em mais de 10% o valor da concentração do padrão mais baixo e mais alto da curva de calibração.

6.5 Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) na precipitação seca e húmida

6.5.1 Princípio

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) são um grupo de moléculas constituídas por dois ou mais anéis benzénicos ligados entre si. São formados quando materiais orgânicos são sujeitos a altas temperaturas, têm a sua origem em matéria que contenha carbono e hidrogénio. Podem ser emitidos por uma grande variedade de fontes biogénicas e antropogénicas. Os vulcões e queima de florestas são um exemplo de fontes biogénicas. No entanto, a principal fonte é antropogénica através de processos de queima de combustíveis fósseis, tráfego rodoviário, indústrias petrolíferas (descargas e derrames petrolíferos).

Os PAHs uma vez formados podem ser transportados no ar a longas distâncias ligados a superfície de pequenas partículas e atingir áreas remotas, regressando à terra através da pluviosidade ou decomposição das partículas.

A análise dos PAHs implica um passo de extracção (que varia conforme o Produto), um passo de purificação (caso seja necessário) e o passo de identificação e quantificação. Este último passo é realizado por Cromatografia Líquida de Alta Pressão (HPLC) fazendo uso de um Detector de Ultravioleta-Visível (Diode Array-DAD/V-UV – detector díodos) e Detector de Fluorescência (FLD).

Águas limpas
Os PAHs são obtidos da matriz através de um processo de extracção em fase sólida, utilizando material do tipo octadecil (C18), suportado numa matrix de PTFE de modo a formar discos adsorventes, mecanicamente estáveis. Estes discos são limpos e condicionados de forma sequencial com, respectivamente e por ordem de utilização, diclorometano, metanol e água. A eluição é realizada com acetonitrilo e diclorometano.

Ar
A metodologia analítica aqui abordada trata-se de uma aplicação da ISO 11338-2 para a PAHs em emissões de fontes fixas. Os PAHs são extraídos da matriz pela técnica de extracção por Soxhlet, utilizando o solvente acetonitrilo.
O extracto obtido é em seguida concentrado por evaporação e eliminadas as interferências, utilizando uma coluna cromatográfica de absorção com Florisil.

6.5.1.1 Gama de aplicação

Este método é indicado para determinação de certos hidrocarbonetos polinucleares aromáticos. Os seguintes analitos podem ser determinados por este método: naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno, acenafteno, pireno, acenaftileno e dibenzo(a,h)antraceno. No entanto, os compostos acenaftileno e dibenzo(a,h)antraceno não possuem critérios de aceitação satisfatorios para o produto água residual. Em relação ao produto solo/sedimentos/lamas, os compostos naftaleno, acenaftileno e dibenzo(a,h)antraceno não possuem critérios de aceitação satisfatórios. Sendo assim estes compostos não serão analisados no âmbito da acreditação flexível. A adicção de compostos para análise implica a realização de ensaios de recuperação, verificação da curva de calibração (linearidade e padrão de controlo), e sempre que possivel a participação em ensaios interlaboratoriais. Os resultados devem estar de acordo com os critérios definidos no capítulo da Validação do Método.

Produto Águas
A utilização de discos de extracção C18 (octadecil com suporte de sílica) para concentrar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) relaciona-se com o mecanismo de interacção entre o soluto e o adsorvente, que neste caso é apolar. Os PAHs são compostos apolares pelo que as interacções existentes entre o analito e o adsorvente octadecil são carbono-hidrogénio o que possibilita a retenção de estruturas apolares na sua superfície.

O volume usado de amostra é de 500 mL, neste método acreditado, pelo que se deve verificar sempre que se pretenda adicionar outro PAH o volume de ruptura para o disco C18. O produto águas envolve águas naturais, de consumo.

Ar
A preparação das amostras de ar compreende uma extracção em soxhlet de esponjas ou filtros. De igual modo se for necessário, efectuar uma limpeza com coluna de florisil. Adicionar um novo PAH obriga a obter % de recuperação dentro dos valores estabelecidos pelo Laboratório.

6.5.1.2 GAMA DE TRABALHO

Produto: Águas
Para a gama de aplicação usando um volume de água de 500 mL o limite de quantificação minimo é de 10 ng/L para o acenaftileno e 2ng/L para os restantes PAHs.

Produto: Ar
O limite de quantificação minimo é de 10 ng para o acenaftileno e 2 ng para os restantes PAHs. De referir que diferentes amostragens recolhem diferentes volume de amostra.

6.5.2 Equipamento

- Cromatógrafo Líquido de Alta Pressão (HPLC) acoplado com um detector de fluorescência (FLD) e um detector de UV-visível "diode array".
- Coluna de fase reversa C18, 250 mm por 4,6 mm e tamanho de poro 5 μm.
- Bateria de Soxhlet
- Evaporador rotativo, com controlo de pressão e temperatura.
- Balança analítica de classe I
- Estufa de secagem
- Mufla
- Rampa de extracção para discos de 47 mm
- Bomba de vácuo
- Concentrador de amostras por corrente de azoto

6.5.3 Material e acessórios

- Balões volumétricos de 100 mL, 25 mL e 10 mL, classe A com certificado de conformidade H.
- Provetas graduadas de classe A com certificado de conformidade H.
- Pipetas graduadas de classe A com certificado de conformidade H.
- Funis.

- Tubos de concentração (tipo Kuderna - Danish.)
- Micro-seringas com capacidade variável (entre 5 μm a 2,5 mL).
-"Vails" com capacidade de 2mL próprios para injector automático.
- Cartuchos de florisil.
- Discos de extracção C18 de 47 mm de diâmetro.

6.5.3.1 LIMPEZA DO MATERIAL DE VIDRO

Após ser usado, o material de vidro deve ser passado com o último solvente nele utilizado. De seguida procede-se a uma lavagem com detergente comercial apropriado e água quente, sendo os tubos de concentração lavados numa máquina apropriada para o efeito. Por último, o material de vidro deve ser seco numa estufa a 60 ºC. O material não volumétrico é descontaminado numa mufla durante cerca de 15 minutos à temperatura de 400 ºC.

Alguns compostos termicamente estáveis como os PCBs, podem não ser eliminados por este procedimento, pelo que se procede a várias passagens com acetona, diclorometano ou hexano próprios para a análise de pesticidas. Após a secagem e arrefecimento, o material de vidro deve ser guardado num ambiente limpo de modo a evitar a acumulação de pó ou outros contaminantes.

6.5.4 Reagentes

- Metanol, diclorometano e acetonitrilo para análise de pesticidas.
- Azoto N50 de elevado grau de pureza analítico a 99,999%.

6.5.4.1 Padrões de PAHs

Todos os padrões dos vários PAHs devem apresentar um grau de pureza superior a 99% e de preferência serem certificados. Preparar soluções padrão pesando rigorosamente cerca de 10,0 mg de padrão puro. Dissolver a massa pesada em acetonitrilo e diluir para um volume final de 10 mL num balão volumétrico. Caso haja necessidade, volumes maiores podem ser utilizados.

As soluções padrão devem ser guardadas a 4 ºC, protegidas da luz e serem verificadas para a perda de solvente, através da verificação do peso ao longo do tempo.

6.5.4.2 Segurança

A toxicidade ou acção cancerígena de cada reagente usado neste método não foi ainda precisamente definida. No entanto, cada composto químico deve ser tratado como um potencial perigo para a saúde do utilizador. Os seguintes analitos utilizados neste método foram classificados como conhecidos ou potenciais suspeitos de acção carcinogénica em humanos ou mamíferos (2): benzo(a)pireno.

6.5.5 Procedimento analítico

6.5.5.1 AMOSTRAGEM E CONSERVAÇÃO

As amostras devem ser recolhidas em frascos de vidro escuro de 1 L e refrigeradas entre 4 a 10 ºC durante o período de transporte e armazenamento.

6.5.5.2 TÉCNICA DE EXTRACÇÃO

Águas limpas

- Medir com uma proveta 500 mL de amostra e verificar com fita de pH se este se encontra entre 6 e 8. Colocar em suporte adequado um disco de SPE com adsorvente C18. Lavar o disco através da adição de cerca de 5 mL de diclorometano ao reservatório, usando o vácuo para passar cerca de metade do diclorometano pelo disco e deixando ensopar durante cerca de um minuto. Usar o vácuo para fazer passar o restante diclorometano e deixar secar o disco.
- Condicionar o disco através da adição de 5 mL de metanol ao reservatório, fazendo passar cerca de metade usando o vácuo. Deixar ensopar o disco durante cerca de 1 minuto. Com o uso do vácuo fazer passar quase todo o restante metanol, deixando apenas 3-5 mm na superfície do disco.
- Adicionar 5 mL de água pura (a 15 MΩ) ao reservatório e passá-la, usando o vácuo, de modo a eliminar o metanol, deixando apenas 3-5 mm de água na superfície do disco.
- Adicionar a amostra ao reservatório do disco e iniciar o vácuo. Fazer passar a amostra através do disco tão depressa quanto o vácuo o permita.
- Remover o sistema de filtração do suporte metálico e colocar um frasco de vidro de tamanho apropriado que servirá para recolher o extracto da amostra.
- Adicionar 5 mL de acetonitrilo ao frasco da amostra e passa-lo bem pelas paredes do frasco.
- Fazer passar os 5 mL para o reservatório do disco C18 através de uma micropipeta com pontas em teflon.
- Com o uso do vácuo, passar cerca de metade do volume de acetonitrilo através do disco. Deixar ficar o restante acetonitrilo durante cerca de um minuto, passando-o de seguida para o frasco de colheita.
- Repetir a lavagem do frasco da amostra e do recipiente do disco com duas aliquotas de 5 mL de diclorometano.
- Secar os extractos combinados com sulfato de sódio anidro p.a.. Lavar o frasco e o sulfato de sódio com duas aliquotas de 5 mL de diclorometano e colocar os extractos combinados num tubo de concentração. Evaporar sob corrente de azoto até 0,5 mL.

Produto: Ar

Após a amostragem obtêm-se 3 fracções distintas, estas podem classificar-se do seguinte modo:

<u>Uma fracção sólida</u> - Constituída pelo filtro, pela resina XAD-2 e pela lã de vidro utilizada na lavagem. Caso a XAD-2 esteja húmida deve-se realizar uma secagem à temperatura ambiente, colocando-a numa hotte durante várias horas. Em relação ao filtro coloca-se o filtro numa caixa de petri e embebe-se a sua superfície com 3 mL de ácido clorídrico (3% em v/v). Deixa-se secar o filtro durante duas horas, à temperatura ambiente, para incorporar o ácido.

Colocar o filtro (seco), a lã de vidro (das lavagens) e a resina XAD-2 (seca) dentro de um cartucho de celulose. Colocar o cartucho com o seu conteúdo num tubo extractor de soxhlet e proceder à extracção durante 24h, com acetonitrilo.

Uma fracção líquida aquosa - Constituída pela água condensada durante a amostragem (frasco de condensados) – Extracção por discos C18 através do método de PAHs em água.

Uma fracção líquida orgânica - constituída pelos solventes utilizados na limpeza do material de vidro utilizado na amostragem. Os solventes juntam-se e o seu volume é reduzido por evaporação. Após a evaporação, os solventes de lavagem combinam-se com os extractos orgânicos provenientes das duas fracções anteriores.

6.5.5.3 Método de análise

Preparação das curvas de calibração

- A partir das soluções padrão, preparar por diluição, uma solução padrão primária combinada em acetonitrilo.
- Preparar soluções de trabalho em acetonitrilo de modo a que as concentrações caiam dentro do intervalo de linearidade do detector e das concentrações esperadas das amostras a analisar.

Cromatografia líquida de alta eficiência

As amostras devem ser transferidas dos tubos de concentração para "*vials*" de 2 mL próprios para injecção automática no aparelho HP1100, filtrando-as através de filtros de 0,45 μm resistentes a solventes orgânicos (em especial acetonitrilo).

A análise por HPLC deve contemplar: uma coluna C18 de fase reversa, própria para a determinação de PAHs; fase móvel constituída por água e acetonitrilo, devendo as condições de gradiente serem adequadamente testadas de modo a obter-se uma separação óptima dos vários PAHs a analisar. O detector FLD (fluorescência) será optimizado de acordo com os vários comprimentos de onda de excitação e de emissão dos diferentes PAHs a analisar.

6.5.6 Validação do método

6.5.6.1 Ensaios de recuperação, duplicados, repetibilidade

Serão feitos ensaios de recuperação e duplicados uma vez por mês, desde que haja amostras. Deverá ser escolhida uma amostra real aleatória e extraída 2 vez (como se fossem 2 amostras distintas). A amostra deve ser picada com uma solução de referência certificada. O critério de aceitação dos ensaios de recuperação deverá variar entre 75% a 125%. O coeficiente de variação (CV %) entre as 2 amostras deverá ter desvio até 15%.

6.5.6.2 Brancos de laboratório

Em rotina, realizam-se ensaios em branco que controlam material de vidro, adsorventes, seringas, reagentes, solventes. Devem-se fazer ensaios em branco uma vez por mês, desde que haja amostras. A amostra deverá ser uma água desmineralizada que deverá sofrer todo o processo analítico. Em caso de contaminação deverão ser tomadas medidas apropriadas e se possível identificar a origem da contaminação.

6.5.6.3 Limite de detecção e de quantificação

O limite de quantificação teórico corresponde a 10 vezes o desvio padrão da leitura do aparelho de 10 vezes do padrão mais baixo da curva de calibração em dias diferentes.

O limite de quantificação práctico corresponde à concentração do padrão mais baixo da curva de calibração.

6.5.6.4 Padrão de controlo

Sempre que se injectar uma sequência de amostras para análise deverá haver no ínicio e fim da corrida um padrão de controlo que corresponde a uma solução certificada com concentração conhecida. O desvio para o padrão de controlo deverá ser até 20% (superior ou inferior). Deverão ser feitas cartas de controlo.

6.5.6.5 Cálculo da gama de linearidade

Para calcular a linearidade do detector pode ser traçado um gráfico em que as ordenadas representam a razão yi/xi (yi é a área ou altura do pico cromatográfico e xi a respectiva concentração), e as abcissas a concentração (xi). Em alternativa pode também utilizar-se a seguinte expressão: % (Yi/Xi) / ((sum(Yi/Xi)) / n) x 100. Numa linearidade perfeita, a expressão acima deveria ter um valor 100%, para cada ponto de calibração, contudo na prática observa-se sempre um desvio. O critério de aceitação para este método será de 15%.

6.5.6.6 Curvas de calibração

Deverá ser feito um estudo de linearidade dos pontos da curva de calibração e o coeficiente de correlação deverá ser superior a 0,98.

6.5.6.7 Confirmação dos analitos pela biblioteca de espectros

A confirmação dos picos é feita recorrendo à biblioteca de espectros, criada nos detectores de FLD e DAD. Um matchpoint superior a 600 é necessário para confirmar o composto para todos os tipos de matrizes.

6.5.6.8 Participação em ensaios interlaboratoriais

O Laboratório participa regularmente em ensaios interlaboratoriais. Os critérios de aceitação são os Z-Scores apresentados pela entidade organizadora.

6.5.6.9 Cálculo de incertezas

O cálculo de incertezas baseia-se nos ensaios de interlaboratoriais e nos ensaios de recuperação com materiais de referência certificados.

6.5.6.10 Algarismos significativos

Os algarismos significativos são os dígitos de um número que indicam o valor de uma medição com a respectiva aproximação. Pela injecção 10 vezes seguidas de uma concentração conhecida do meio da recta de calibração obteve--se um desvio padrão de 0,5 ng/mL. Sendo assim os resultados serão apresentados à unidade.

6.5.7 Resultados

Identificar os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos pelos tempos de retenção, tendo em conta os comprimentos de excitação e de emissão específicos para cada composto, no que diz respeito ao detector de fluorescência. A confirmação é efectuada com a respectiva biblioteca de espectros. O cálculo das concentrações finais de cada analito na amostra é feito recorrendo à curva de calibração e ao factor de diluição da amostra.

6.6 Determinação de pesticidas organoclorados na precipitação seca e húmida

6.6.1 Princípio

Os Pesticidas Organoclorados são extraídos da matriz, utilizando um sistema binário de solventes com diferentes polaridades como diclorometano/n-hexano. O extracto obtido é em seguida concentrado por evaporação e feita a eliminação das interferências, se necessário, utilizando uma coluna cromatográfica de absorção com Florisil. Finalmente os Pesticidas Organoclorados, são analisados e quantificados por Cromatografia Gasosa Capilar de Alta Resolução com um detector de captura de Electrões (GC-ECD), usando o método do padrão interno.

Este método é indicado para determinação de Pesticidas Organoclorados em amostras ambientais de águas. Devido à natureza lipofílica dos Compostos Organoclorados, são solúveis em água em níveis de traços ou ultra-traços.

Muitas outras subtâncias cloradas respondem ao detector de captura de Electrões - ECD, podendo mascarar a presença dos Pesticidas Organoclorados. Também outros compostos oxigenados e insaturados respondem ao ECD. Estes compostos interferentes podem ser removidos utilizando técnicas de purificação por coluna cromatográfica por adsorção. Podem ser usadas colunas de adsorção da Sílica, Alumina, Florisil ou outras. Por vezes aparecem amostras contaminadas com enxofre, sendo então necessário proceder-se à dessulfurização, utilizando por exemplo aparas de cobre.

6.6.2 Equipamento

Equipamento analítico

- Cromatografo Gás-Líquido (GC) equipado com injector "Splitless" e com detector de captura de Electrões ou em alternativa, GC - Multidimensional (GCMD) ou GC equipado com Espectrometria de Massa (GC-MS).
- Colunas Capilares de Alta Resolução de sílica fundida com pelo menos 50 mts de comprimento, de diâmetro interno 0,15 – 0,20 mm e com espessura de filme 0,25 – 0,30 µm. A fase estacionária da coluna deve ser do tipo SE54 / CpSiL8, OV17O1 / CpSiL 19, SP 2330 ou equivalente.
- Concentrador de amostras por evaporação Rapid Vap / evaporador rotativo.
- Concentrador de amostras para corrente gasosa com azoto.
- Balança Analítica de classe I.
- Estufa de secagem.
- Agitador mecânico de vai e vem para ampolas de decantação de 2 litros.
- Mufla.
- Arca Congeladora.

6.6.3 Material e acessórios

Material de vidro

- Ampolas de decantação de vidro de 2 litros com rolha e torneira de *teflon*.
- Balões de vidro de 250 mL de fundo redondo.
- Provetas graduadas, classe A.
- Proveta graduada de 1000 mL com certificado de conformidade H.

- Funis.
- Balões volumétricos 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL e 1000 mL.
- Microcolunas cromatográficas de vidro de 6mm de diâmetro interno por 40 cm de altura com funil incorporado.
- Colunas cromatográficas de vidro de 20 mm de diâmetro interno por 40 cm de altura
- Microseringas com êmbolo em t*eflon* e de capacidade variável
- Microseringas de cromatografia.
- Frascos de vidro de 250 mL com rolha de vidro.

Limpeza do material de vidro
Todo o material de vidro usado no campo e no Laboratório deve ser lavado com um detergente apropriado, passando com água desmineralizada a seco em estufa a 50ºC. Manter de preferência o material de vidro a esta temperatura.

6.6.4 Reagentes

- N-Hexano, Acetona, Eter Etílico, Isoctano para análise de resíduos de pesticidas.
- Sulfato de sódio anidro Na_2SO_4 desidratado (aquecido a 440 ºC durante 4 horas), p.a.
- Florisil 60 - 100 Mesh aquecido a 130 ºC durante a noite, para cromatografia.
- Lã de vidro sinalizada, para cromatografia.
- Aparas de cobre metálico, p.a.
- Gases de elevado grau de pureza analítico a 99.999% - Hidrogénio, Azoto e Ar reconstituído.
- Discos de extracção C18

Padrões de pesticidas organoclorados
Padrões de isómeros de Pesticidas Organoclorados, com grau de pureza superior a 99% e de preferência certificados.

Padrões internos
Série homóloga de Alquilo Benzilo Éteres com cadeia alquilica variável do C2 a C18 por ex, DCBE-C14 ou DCBE-C16, o Tetraclororanaftaleno (TCN), ou o 1, 2, 3, 4, Hexabromobenzeno (HBB). Outros padrões poderão ser usados, desde que não interfiram com os Pesticidas Organoclorados e PCBs a analisar. Por ex. os PCBs 29, 112, 155, 198.

Material de referência certificado
Na ausência de material de referência certificado para Pesticidas Organoclorados em águas, usar o material de referência cujas propriedades físico-químicas se aproximem mais da matriz a analisar.

6.6.5 Procedimento analítico

6.6.5.1 Extracção das amostras

Extracção líquido-líquido
Deixar chegar à temperatura ambiente a amostra, verificar se o pH se encontra entre 6 e 8. Agitar e passar um litro de amostra previamente medido numa proveta de litro para uma ampola de decantação de 2 litros, lavar o frasco de litro onde se colheu a amostra com 60 mL de uma mistura de 15% de diclorometano e 85% de hexano, passar para a ampola de decantação e agitar vigorosamente se possível com a ajuda de agitador mecânico durante 5 minutos. Deixar repousar 10 minutos para que a fase orgânica se separe da fase aquosa. Deitar a fase aquosa para o frasco de litro onde se recolheu a amostra, e recolher a fase orgânica para um frasco de 250 mL. Repetir 2 vezes esta operação com 60 mL de mistura dos 2 solventes. Depois de recolher a última fase orgânica no frasco de vidro de 250 mL, colocá-lo a uma temperatura inferior a 0 °C para que toda a fase aquosa, eventualmente existente, congele. Nalguns casos, para retirar a água que ainda possa existir na amostra, passar a fase orgânica por coluna (20 mm de diâmetro

interno) de sulfato de sódio anidro com 8 a 10 cm de altura e com lã de vidro silanizada no fundo. Recolher a fase orgânica num frasco de 250 mL.

No caso de se formarem emulsões durante a extracção líquido-líquido, estas podem ser eliminadas por agitação, centrifugação, filtração ou adição de sulfato de sódio anidro para separar a camada com emulsão. Em seguida, o extrato é concentrado num concentrador de evaporação a 65°C, a um volume final entre 2 mL a 10 mL.

Ectracção por discos C18
Esta técnica de extracção é uma alternativa para extracção liquido-liquido. É utilizada para amostras que não apresentem matéria em suspensão que impeça a passagem pelos discos C18.

Medir com uma proveta 500 mL de amostra e acidificar com ácido cloridico (37%) a pH ≈ 2. Colocar em suporte adequado um disco de SPE com adsorvente C18. Lavar o disco através da adição de 5 mL da solução diclorometano/acetato de etilo (1:1/v:v) ao reservatório, e deixa-lo ensopar durante cerca de 2 minuto. Usar o vácuo para fazer passar a restante solução e deixar secar o disco. Condicionar o disco através da adição de 5 mL de metanol ao reservatório. Deixar ensopar o disco durante cerca de 2 minutos, deixando apenas 3-5 mm na superfície do disco antes de adicionar a amostra.

Adicionar a amostra ao reservatório do disco e iniciar o vácuo. Fazer passar a amostra através do disco tão depressa quanto o vácuo o permita deixando apenas 3-5 mm de amostra na superfície do disco. Adicionar 5 mL de água destilada e 5 mL de solução de NaOH (0,01M). Levar à secura. Remover o sistema de filtração do suporte metálico e colocar um frasco de vidro de tamanho apropriado que servirá para recolher o extracto da amostra. Com o vácuo desligado fazer passar 5 mL de acetato de etilo e 5 mL de diclorometano para o reservatório do disco C18 através de uma micropipeta com pontas em *teflon*, durante 5 minutos. Ligar o vácuo até secura. Caso seja necessário, secar o extracto com sulfato de sódio anidro p.a.. Lavar o frasco e o sulfato de sódio com duas alíquotas de 5 mL de diclorometano e colocar o extracto num tubo de concentração. Evaporar sob corrente de azoto até 0,5 mL.

6.6.5.2 PURIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS COM FLORISIL

6.6.5.2.1 Padronização do florisil

Um método rápido para determinar a capacidade de absorção do florisil consiste na absorção do ácido láurico por uma solução de hexano. Usa-se um excesso de ácido láurico e a quantidade não absorvida é determinada por titulação com solução alcalina. O peso do ácido láurico absorvido é usado para calcular as quantidades equivalentes de florisil a utilizar.

REAGENTES

- Álcool etílico absoluto, neutro (verificar com fenolftaleína).
- Hexano
- Solução de ácido láurico: transferir 10 g de ácido láurico para um balão volumétrico de 500 mL dissolver em hexano e diluir a 500 mL.
- 100 mL < > 20 mg ácido láurico
- Solução indicadora de fenolftaleína: dissolver 1 g em álcool e diluir a 100 mL.
- Solução de hidróxido de sódio - 0,05 mol/L: Diluir 25 mL de solução de NaOH 1 mol/L num balão volumétrico de 500 mL com água destilada.

Padronizar da seguinte maneira:
Pesar 100 - 200 mg de ácido láurico para um balão de Erlenmeyer de 125 mL, adicionar 50 mL de álcool etílico neutralizado e 3 gotas de solução indicadora de fenolftaleína, titular e apresentar os resultados em miligramas de ácido láurico por mililitros de solução de hidróxido de sódio, Cl (cerca de 10 mg/L).

Técnica
Transferir 2,000 g de florisil para um balão de Erlenmeyer de 25 mL. O florisil foi previamente desactivado, isto é, foi adicionado 1% em peso de água destilada.
Adicionar 20,0 mL de solução de ácido láurico, tapar o balão de Erlenmeyer e agitar durante 15 minutos. Deixar decantar o adsorvente e pipetar 10 mL do sobrenadante para um balão de Erlenmeyer de 250 mL, evitar a presença de florisil. Adicionar 50 mL de álcool etílico neutro e 3 gotas de solução indicadora de fenolftaleína, titular com solução de hidróxido de sódio 0,05 mol/L.

Resultado

$$\text{Índice do ácido láurico } = \frac{P_e}{P_f} = 200 - (Vt \times Cl)$$

Em que:
Pe - ácido láurico (mg)
Pf - florisil (g)
Vt - volume de NaOH usado na titulação (mL)
Para obter a quantidade equivalente de florisil para cada ensaio, dividir 110 pelo índice do ácido láurico e multiplicar por 2.5 g de florisil.

Coluna de limpeza de florisil
Pesar cerca de 2,2 g de Florisil, desativada com 1% de água destilada e, deitar para uma coluna de vidro de 40 cm x 6 mm de diâmetro interno onde previamente foi colocada lã de vidro sinalizada na parte inferior, para suporte da carga de Florisil. Em seguida deitar sulfato de sódio anidro, aproximadamente 1 cm de altura. Pode adicionar-se por cima de sulfato de sódio, cerca de 0,5 cm de altura, pequenas aparas de cobre para remover algum vestígio de enxofre na amostra. Fazer passar pela coluna 20 a 30 mL de n-Hexano e rejeitar. Em seguida e, sem deixar secar a coluna, passar uma aliquota de 2 mL de extrato de amostra. Fazer passar uma mistura binária de solventes (hexano e éter etílico) constituída por 4 fracções cujas composições são as seguintes:

1ª fracção - 6% éter etílico em hexano
2ª fracção - 15% éter etílico em hexano
3ª fracção - 50% éter etílico em hexano
4ª fracção - 100% éter etílico

A distribuição dos Pesticidas Organoclorados pelas 4 fracções é no Quadro 6-I.

Quadro 6-I

Distribuição dos Pesticidas Organoclorados pelas 4 fracções

Composto	Recuperação (%)			
	Fracção 1	**Fracção 2**	**Fracção 3**	**Fracção4**
Aldrina	100	-	-	-
A BHC	100	-	-	-
β BHC	97	-	-	-
Lindano	100	-	-	-
BHC	98	-	-	-
4,4' DDD	99	-	-	-
4,4' DDE	98	-	-	-
4,4' DDT	100	-	-	-
Dieldrina	0	100	-	-
Endrina	4	96	-	-
Heptacloro	100	-	-	-
Heptacloro epóxido	100	-	-	-
Endossulfão I	37	64	-	-
Endossulfão II	0	7	91	-
Endossulfão sulfato	0	0	0	100

Recolher o volume total e adicionar cerca de 1 mL de isoctano, concentrar por evaporação com uma corrente suave de azoto à temperatura ambiente até um volume final de 1 mL. Adicionar padrão interno.

6.6.5.3 Preparação da curva de calibração

Preparar individualmente soluções padrão stock, pesando ≥ 5 mg de cada Pesticida Organoclorado com um grau de pureza superior a 99% para balões volumétricos e diluir em Isoctano. Registar o peso do balão e da solução. Para pesagens <5 mg, é necessário garantir que não há percas de massa durante a preparação das soluções stock, devido aos efeitos electrostáticos, de absorção ou de evaporação.

A partir das soluções padrão "stock", preparar por diluição, uma solução padrão primária combinada em Isoctano. Registar o peso da solução e do balão.

Por fim preparar soluções padrão de trabalho em Isoctano de modo que as concentrações (ng/g) caiam dentro do intervalo de lineariedade do detector e das concentrações esperadas das amostras a analisar. Não deverão ser feitas extrapolações para a calibração utilizada. Preparar 5 ou mais níveis de concentrações de soluções-padrão de trabalho. Aconselha-se a usar o método do padrão interno. Adicionar a cada solução uma dada quantidade de padrão interno, de forma a obter a mesma concentração em todas as soluções de trabalho. As concentrações deverão ser calculadas em peso. Traçar a curva de calibração, representando em ordenadas, a razão das alturas dos picos dos Pesticidas Organoclorados e do padrão interno e em abcissas a massa injectada ou a concentração dos Pesticidas Organoclorados. Para traçar a gama de linearidade do detector, representar em ordenadas a razão entre as alturas dos picos dos Pesticidas Organoclorados, e padrão interno e a massa injectada em função da massa injectada ou da concentração dos Pesticidas Organoclorados. A resposta do detector por unidade de massa injectada, não deverá variar entre os pontos de calibração em mais de ± 10%. Se for caso disso será necessário adicionar à curva de calibração pontos intermédios.

6.6.5.4 Cromatografia de fase gasosa – separação dos pesticidas organoclorados

Injectar 1 - 2 µl de extracto de amostra no GC, com 2 colunas de diferente polaridade, uma polar OV-1701 e outra semi-polar SE-54 e comparar com os tempos de retenção dos padrões. A identificação dos Pesticidas Organoclorados pode ser confirmada, recorrendo a outras técnicas de Cromatografia Gasosa, nomeadamente por GC-MS ou GC-MD.
Na figura 1 está representado um cromatograma de uma solução padrão de Pesticidas Organoclorados e PCBs numa coluna OV 1701 e o respectivo programa de temperatura.

Em condições optimizadas é possível separar numa só coluna os pares de Isómeros 28/31, 149/118 e 105/132/153. A separação do par 138/163 pode ser conseguida, com uma coluna mais polar por exemplo SP 2330.

6.6.6 Controlo de qualidade

6.6.6.1 Ensaios de recuperação, duplicados, repetibilidade

Serão feitas ensaios de recuperação e duplicados uma vez por mês, desde que haja amostras. Deverá ser escolhida uma amostra real aleatória e extraída 2 vez (como se fossem 2 amostras distintas). A amostra deve ser picada com uma solução de referência certificada. O critério de aceitação dos ensaios de recuperação deverá variar entre 75% a 125%. O coeficiente de variação (CV %) entre as 2 amostras deverá ter desvio até 15%.

6.6.6.2 Brancos de laboratório

Em rotina, realizam-se ensaios em branco que controlam material de vidro, adsorventes, seringas, reagentes, solventes. Devem-se fazer ensaios em branco uma vez por mês, desde que haja amostras. A amostra deverá ser uma água desmineralizada que deverá sofrer todo o processo analítico. Em caso de contaminação deverão ser tomadas medidas apropriadas e se possível identificar a origem da contaminação.

6.6.6.3 Limites de detecção e de quantificação

O limite de detecção e quantificação são calculados de acordo com o guia Eurachem.

Limite de detecção
O limite de detecção (LD) deverá ser verificada uma vez por ano. Para tal deve-se injectar uma solução dos analitos com concentração aproximada de limite de detecção. Caso não se verifique a leitura no aparelho deverão ser calculados novamente os LD.

Limite de quantificação
O limite de quantificação corresponde à concentração do padrão mais baixo da curva de calibração.

6.6.6.4 Padrão de verificação da curva de calibração

Sempre que se injectar uma sequência de amostras para análise deverá haver no inicio e fim da corrida um padrão de controlo que corresponde a uma solução certificada com concentração conhecida. O desvio para o padrão de controlo deverá ser até 20% (superior ou inferior). Os valores de padrão de controlo lidos deverão ser colocados na carta de controlo.

6.6.6.5 Curvas de calibração - linearidade

Coeficiente de correlação ≥ 0,98.

6.6.6.6 Algarismos significativos

Os algarismos significativos são os dígitos de um número que indicam o valor de uma medição com a respectiva aproximação. Pela injecção 10 vezes seguidas de uma concentração conhecida do meio da recta de calibração obteve--se um desvio padrão aproximado de 2 ng/mL. Sendo assim os resultados serão apresentados à unidade. Este valor deve ser confirmado 1 vez por ano.

6.6.7 Resultados

Identificar os Pesticidas Organoclorados, pelos tempos de retenção e/ou tempos relativos de retenção. Calcular a concentração final de cada pesticida na amostra recorrendo à curva de calibração e ao factor de concentração e/ou diluição.

6.7 Determinação de bifenis policlorados (PCBs) na precipitação seca e húmida

6.7.1 Princípio

Os PCBs são extraídos da matriz, utilizando um sistema binário de solventes com diferentes polaridades como diclorometano/n-hexano. O extracto obtido é em seguida concentrado por evaporação e feita a eliminação das interferências, se necessário, utilizando uma coluna cromatográfica de absorção com Florisil. Finalmente os PCBs, são analisados e quantificados por Cromatografia Gasosa Capilar de Alta Resolução com um detector de captura de Electrões (GC-ECD), usando o método do padrão interno.

Devido à natureza lipofílica dos Compostos Organoclorados, são solúveis em água em níveis de traços ou ultra-traços. Os PCBs podem ser detectados em águas contaminadas por óleos de transformadores nos quais os PCBs eram usados como permutadores de calor. Embora estes compostos tenham sido banidos, existem ainda numerosos transformadores que contêm PCBs e que podem ocasionalmente derramar provocando a contaminação das águas.

Interferências
Muitas outras substâncias cloradas respondem ao detector de captura de Electrões - ECD, podendo mascarar a presença dos PCBs. Também outros compostos oxigenados e insaturados respondem ao ECD. Estes compostos interferentes podem ser removidos utilizando técnicas de purificação por coluna cromatográfica por adsorção.

Podem ser usadas colunas de adsorção da Sílica, Alumina, Florisil ou outras. Por vezes aparecem amostras aquosas contaminadas com enxofre, sendo então necessário proceder-se à dessulfurização, utilizando por exemplo aparas de cobre.

6.7.2 Equipamento

6.7.2.1 Equipamento analítico

- Cromatografo Gás-Líquido (GC) equipado com injector "Splitless" e com detector de captura de Electrões ou em alternativa, GC - Multidimensional (GCMD) ou GC equipado com Espectrometria de Massa (GC-MS).
- -Colunas Capilares de Alta Resolução de sílica fundida com pelo menos 50 mts de comprimento, de diâmetro interno 0,15 – 0,20mm e com espessura de filme 0,25 - 0,30 µm. A fase estacionária da coluna deve ser do tipo SE54 / CpSiL8, OV17O1 / CpSiL 19, SP 2330 ou equivalente.
- Concentrador de amostras por evaporação Rapid Vap / evaporador rotativo.
- Concentrador de amostras para corrente gasosa com azoto.
- Balança Analítica de classe I.
- Estufa de secagem.
- Agitador mecânico de vai e vem para ampolas de decantação de 2 litros.
- Mufla.
- Arca Congeladora.

6.7.3 Material e acessórios

6.7.3.1 Material de vidro

- Ampolas de decantação de vidro de 2 litros com rolha e torneira de *teflon*.
- Balões de vidro de 250 mL de fundo redondo.
- Provetas graduadas, classe A.
- Proveta graduada de 1000 mL com certificado de conformidade H.
- Funis.
- Balões volumétricos 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL e 1000 mL.
- Microcolunas cromatográficas de vidro de 6mm de diâmetro interno por 40 cm de altura com funil incorporado.
- Colunas cromatográficas de vidro de 20 mm de diâmetro interno por 40 cm de altura
- Microseringas com êmbolo em Teflon e de capacidade variável
- Microseringas de cromatografia.
- Frascos de vidro de 250 mL com rolha de vidro.

6.7.3.2 Limpeza do material de vidro

Todo o material de vidros usado no campo e no Laboratório deve ser lavado com um detergente apropriado, passando com água desmineralizada a seco em estufa a 50ºC. Manter de preferência o material de vidro a esta temperatura.

6.7.4 Reagentes

- N-Hexano, Acetona, Eter Etílico, Isoctano para análise de resíduos de pesticidas.
- Sulfato de sódio anidro Na_2SO_4 desidratado (aquecido a 440 ºC durante 4 horas), p.a.
- Florisil 60 - 100 Mesh aquecido a 130 ºC durante a noite, para cromatografia.
- Lã de vidro silanizada, para cromatografia.
- Aparas de cobre metálico, p.a.
- Gases de elevado grau de pureza analítico a 99,999% - Hidrogénio, Azoto e Ar reconstituído.

Padrões de PCBs
Padrões de isómeros de PCBs, com grau de pureza superior a 99% e de preferência certificados.
IUPAC nºs 28, 31, 52, 101, 149, 118, 105, 138, 163, 128, 153, 170, 180.

Padrões internos
Série homóloga de Alquilo Benzilo Éteres com cadeia alquilica variável do C2 a C18 por ex, DCBE-C14 ou DCBE-C16, o Tetraclororanaftaleno (TCN), ou o 1, 2, 3, 4, Hexabromo-benzeno (HBB). Outros padrões poderão ser usados, desde que não interfiram com os PCBs a analisar. Por ex. os PCBs 29, 112, 155, 198.

Material de referência certificado
Na ausência de material de referência certificado para PCBs em águas residuais, usar o material de referência cujas propriedades físico-químicas se aproximem mais da matriz a analisar.

6.7.5 Procedimento analítico

Recipientes para recolha das amostras conservação
As amostras devem ser refrigeradas entre 4 e 10 ºC durante o período de armazenagem.

6.7.5.1 Técnica

Extracção das amostras
Deixar chegar à temperatura ambiente a amostra, verificar se o pH se encontra entre 6 e 8. Agitar e passar um litro de amostra previamente medido numa proveta de litro para uma ampola de decantação de 2 litros, lavar o frasco de litro onde se colheu a amostra com 60 mL de uma mistura de 15% de diclorometano e 85% de hexano, passar para a ampola de decantação e agitar vigorosamente se possível com a ajuda de agitador mecânico durante 5 minutos. Deixar repousar 10 minutos para que a fase orgânica se separe da fase aquosa.

Deitar a fase aquosa para o frasco de litro onde se recolheu a amostra, e recolher a fase orgânica para um frasco de 250 mL. Repetir 2 vezes esta operação com 60 mL de mistura dos 2 solventes. Depois de recolher a última fase orgânica no frasco de vidro de 250 mL, colocá-lo a uma temperatura inferior a 0 °C para que toda a fase aquosa, eventualmente existente, congele. Nalguns casos, para retirar a água que ainda possa existir na amostra, passar a fase orgânica por coluna (20 mm de diâmetro interno) de sulfato de sódio anidro com 8 a 10 cm de altura e com lã de vidro silanizada no fundo. Recolher a fase orgânica num frasco de 250 mL. No caso de se formarem emulsões durante a extracção líquido-líquido, estas podem ser eliminadas por agitação, centrifugação, filtração ou adição de sulfato de sódio anidro para separar a camada com emulsão. Em seguida, o extracto é concentrado num concentrador de evaporação a 65°C, a um volume final entre 2 mL a 10 mL.

6.7.5.2 Purificação das amostras com florisil

Ver secção 6.6.5.2.

6.7.5.3 Coluna de limpeza de florisil

Pesar cerca de 2,2 g de Florisil, desativada com 1% de água destilada e, deitar para uma coluna de vidro de 40 cm x 6 mm de diâmetro interno onde previamente foi colocada lã de vidro silanizada na parte inferior, para suporte da carga de Florisil. Em seguida deitar sulfato de sódio anidro, aproximadamente 1 cm de altura. Pode adicionar-se por cima de sulfato de sódio, cerca de 0,5 cm de altura, pequenas aparas de cobre para remover algum vestígio de enxofre na amostra. Fazer passar pela coluna 20 a 30 mL de n-Hexano e rejeitar. Em seguida e, sem deixar secar a coluna, passar uma aliquota de 2 mL de extrato de amostra. Fazer passar n-Hexano de maneira que os PCBs existentes fiquem retidos na coluna. Recolher o volume total e adicionar cerca de 1 mL de isoctano, concentrar por evaporação com uma corrente suave de azoto à temperatura ambiente até um volume final de 1 mL. Adicionar padrão interno.

6.7.6 Preparação da curva de calibração

Preparar individualmente soluções padrão stock, pesando ≥ 5 mg de cada isómero de PCBs com um grau de pureza superior a 99% para balões volumétricos e diluir em Isoctano. Registar o peso do balão e da solução.

Para pesagens < 5 mg, é necessário garantir que não há percas de massa durante a preparação das soluções stock, devido aos efeitos electrostáticos, de absorção ou de evaporação.

A partir das soluções padrão "stock", preparar por diluição, uma solução padrão primária combinada em Isoctano. Registar o peso da solução e do balão.

Por fim preparar soluções padrão de trabalho em Isoctano de modo que as concentrações (ng/g) caiam dentro do intervalo de lineariedade do detector e das concentrações esperadas das amostras a analisar.

Não deverão ser feitas extrapolações para a calibração utilizada. Preparar 5 ou mais níveis de concentrações de soluções-padrão de trabalho. Aconselha-se a usar o método do padrão interno. Adicionar a cada solução uma dada quantidade de padrão interno, de forma a obter a mesma concentração em todas as soluções de trabalho. As concentrações deverão ser calculadas em peso. Traçar a curva de calibração, representando em ordenadas, a razão das alturas dos picos dos PCBs e do padrão interno e em abcissas a massa injectada ou a concentração dos PCBs.

Para traçar a gama de linearidade do detector, representar em ordenadas a razão entre as alturas dos picos dos PCBs, e padrão interno e a massa injectada em função da massa injectada ou da concentração dos PCBs. A resposta do detector por unidade de massa injectada, não deverá variar entre os pontos de calibração em mais de ± 10%. Se for caso disso será necessário adicionar à curva de calibração pontos intermédios.

6.7.7 Cromatografia em fase gasosa – separação dos PCBs

Injectar 1 - 2 µl de extracto de amostra no GC, com 2 colunas de diferente polaridade, uma polar OV-1701 e outra semi-polar SE-54 e comparar com os tempos de retenção dos padrões. A identificação dos PCBs pode ser confirmada, recorrendo a outras técnicas de Cromatografia Gasosa, nomeadamente por GC-MS ou GC-MD. A optimização dos GC é um factor crítico para a correcta identificação dos PCBs. Na Figura 6-1 está representado um cromatograma de uma solução padrão de Pesticidas Organoclorados e PCBs numa coluna OV 1701 e o respectivo programa de temperatura. Em condições optimizadas é possível separar numa só coluna os pares de Isómeros 28/31, 149/118 e 105/132/153. A separação do par 138/163 pode ser conseguida, com uma coluna mais polar por exemplo SP 2330.

Figura 6-1

Cromatograma de uma solução padrão de Pesticidas Organoclorados e PCBs numa coluna OV 1701.

6.7.8 Controlo de qualidade

6.7.8.1 Ensaios de recuperação, duplicados, repetibilidade

Serão feitas ensaios de recuperação e duplicados uma vez por mês, desde que haja amostras. Deverá ser escolhida uma amostra real aleatória e extraída 2 vez (como se fossem 2 amostras distintas). A amostra deve ser picada com uma solução de referência certificada. O critério de aceitação dos ensaios de recuperação deverá variar entre 75% a 125%. O coeficiente de variação (CV %) entre as 2 amostras deverá ter desvio até 15%.

6.7.8.2 Brancos de laboratório

Em rotina, realizam-se ensaios em branco que controlam material de vidro, adsorventes, seringas, reagentes, solventes. Devem-se fazer ensaios em branco uma vez por mês, desde que haja amostras. A amostra deverá ser uma água desmineralizada que deverá sofrer todo o processo analítico.

Em caso de contaminação deverão ser tomadas medidas apropriadas e se possível identificar a origem da contaminação.

6.7.8.3 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção e quantificação são calculados de acordo com o guia Eurachem.

Limite de detecção

O limite de detecção (LD) deverá ser verificada uma vez por ano. Para tal deve-se injectar uma solução dos analitos com concentração aproximada de limite de detecção.

Caso não se verifique a leitura no aparelho deverão ser calculados novamente os LD.

Limite de quantificação

O limite de quantificação corresponde à concentração do padrão mais baixo da curva de calibração.

6.7.8.4 Padrão de verificação da curva de calibração

Sempre que se injectar uma sequência de amostras para análise deverá haver no ínicio e fim da corrida um padrão de controlo que corresponde a uma solução certificada com concentração conhecida. O desvio para o padrão de controlo deverá ser até 20% (superior ou inferior). Os valores de padrão de controlo lidos deverão ser colocados na carta de controlo.

6.7.8.5 Curvas de calibração - linearidade

Coeficiente de correlação $\geq$ 0,98.

6.7.8.6 Algarismos significativos

Os algarismos significativos são os dígitos de um número que indicam o valor de uma medição com a respectiva aproximação. Pela injecção 10 vezes seguidas de uma concentração conhecida do meio da recta de calibração obteve-se um desvio padrão aproximado de 2 ng/mL. Sendo assim os resultados serão apresentados à unidade. Este valor deve ser confirmado 1 vez por ano.

6.7.9 Resultados

Identificar os PCBs, pelos tempos de retenção e/ou tempos relativos de retenção. Calcular a concentração final de cada pesticida na amostra recorrendo à curva de calibração e ao factor de concentração e/ou diluição.

6.8 Determinação de dioxinas, furanos e policlorobifenilos planares na precipitação seca e húmida

6.8.1 Princípio

Existem dois grupos de éteres aromáticos dibenzo clorados relacionados, ambos pertencentes à família dos hidrocarbonetos aromáticos polihalogenados que são vulgarmente denominados por policlorodibenzo-pdioxinas (PCDDs) e policlorodibenzofuranos (PCDFs). Desta família fazem parte 210 compostos (75 PCDDs e 135 PCDFs). A sua estrutura básica consiste em dois anéis benzénicos unidos entre si por átomos de oxigénio. No caso dos PCDDs a união dos anéis faz-se através de dois átomos de oxigénio enquanto que nos PCDFs essa união é feita apenas por um único átomo. As suas fórmulas de estrutura estão representadas na Figura 6-2.

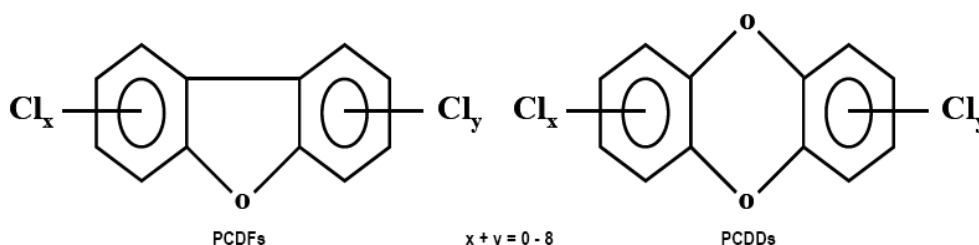



Figura 6-2
Fórmula de estrutura para os PCDFs/PCDDs.

Ambas as famílias de compostos podem apresentar diferentes graus de cloração, podendo os átomos de cloro assumir qualquer posição entre 1 a 8. Desta forma, de acordo com o grau de cloração obtêm-se diferentes congéneres, isto é, congéneres monoclorados, diclorados, triclorados e etc.. Por outro lado, para um determinado grau de cloração podem-se encontrar diferentes arranjos estruturais os quais se designam por isómeros. No total existem 75 isómeros para os PCDDs e 135 para os PCDFs.

A origem das dioxinas e dos furanos está relacionada com vários factores naturais ou antropogénicos. Naturalmente estas substâncias originam-se através de incêndios florestais, erupções vulcânicas ou reacções enzimáticas e fotolíticas. No entanto a origem antropogénica é talvez a mais importante fonte de produção dos PCDD/Fs. Podem ser considerados vários processos tais como as combustões, os procedimentos químicos, industriais e os acidentes. As combustões devem dividir-se em duas categorias, a combustão de matéria orgânica ou inorgânica. Existem também combustões em grande escala (incineradoras, centrais térmicas e etc.) ou em pequena escala (Motores de combustão interna de automóveis, queima de cigarros, sistemas de aquecimento doméstico e etc.). Nos processos químicos e industriais, estas substâncias, são geralmente originadas como produtos secundários indesejados que ocorrem durante a produção ou processamento de outros químicos clorados (por exemplo pesticidas) ou pelo uso de materiais contaminados. No que diz respeito aos acidentes, devem realçar-se os incêndios de plásticos, materiais organoclorados e transformadores eléctricos que contenham PCBs.

Outra família de organoclorados aromáticos relacionada são os policlorobifenilos (PCBs). Destes, os de maior relevo ambiental são os dioxin-like PCBs, que correspondem aos esterioisómeros dos PCDD/Fs substituídos com cloro nas posições 2,3,7 e 8 e que se designam por PCBs planares ou PCBs com TEF.

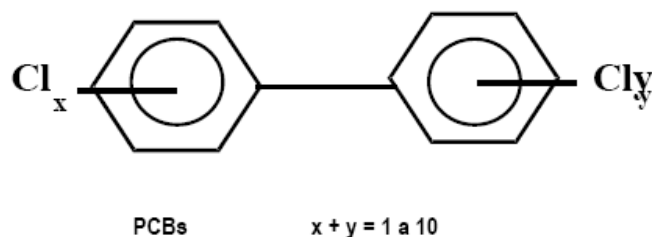



Figura 6-3
Fórmula de estrutura para os PCBs.

Vários estudos demonstraram a presença destes PCBs no meio ambiente em níveis mais elevados que os das dioxinas/furanos e embora tenham sido banidos na União Europeia durante a década de 1970 ainda são detectados em concentrações apreciáveis. Vulgarmente usados como isolantes e lubrificantes de equipamentos eléctricos, tais como transformadores e capacitadores, têm sido alvo de discussão e debate devido a vários acidentes de produtos alimentícios contaminados. Normalmente, nestas contaminações, além dos PCBs costuma ocorrer simultaneamente a presença de dioxinas/furanos, todavia os níveis de PCBs assumem, de modo geral, valores notoriamente mais elevados.

A degradação fotolítica dos PCDD/Fs e PCBs pode ocorrer através de luz solar ou através de luz ultravioleta, de um modo geral pode afirmar-se que, quanto maior for o grau de cloração mais difícil se torna a degradação por acção da luz. Outra forma de eliminação destas substâncias é a volatilização, no entanto as baixas pressões de vapor dos diferentes isómeros tornam este processo bastante lento, particularmente para os compostos com maior grau de cloração que por conseguinte são os que têm maior tempo de vida.

Sabe-se que estas substâncias estão universalmente presentes no meio ambiente, ainda que em concentrações muito baixas. Os congéneres clorados de PCDD/Fs nas posições 2,3,7,8 são significativamente mais tóxicos que os demais, existindo apenas 17 isómeros com estas características (7 PCDDs e 10 PCDFs). Os restantes 193 PCDD/Fs apresentam uma toxicidade relativamente mais fraca, de um modo geral, pode afirmar-se que a toxicidade diminui com o aumento da cloração (Quadro 6-II). Uma forma simples de avaliar a toxicidade de uma amostra com vários PCDD/Fs ou PCBs planares, baseia-se na utilização dos designados "equivalentes tóxicos". Estes estão relacionados com a toxicidade da 2,3,7,8- tetraclorodibenzo-p-dioxina (ou abreviadamente 2,3,7,8-TCDD). A utilização destes factores pressupõe que a toxicidade é aditiva, deste modo assume-se que a toxicidade de uma amostra com vários PCDD/Fs e PCBs planares resulta da soma das toxicidades dos vários componentes individuais. Aos 17 isómeros clorados de PCDD/Fs nas posições 2,3,7,8 e aos 12 isómeros de PCBs planares são atribuídos valores de TEF positivos enquanto que para os restantes congéneres (menos tóxicos) é atribuído o valor zero. O valor de TEF mais elevado corresponde a 1 e refere-se à toxicidade da 2,3,7,8-TCDD, todos os restante são sub-múltiplos deste. Por exemplo, para a 2,3,7,8-TCDF (TEF de 0,1) diremos que a sua toxicidade é 10 vezes inferior à toxicidade da 2,3,7,8-TCDD (TEF de 1), ou dito de outra forma, para se obter uma toxicidade equivalente à da 2,3,7,8- TCDD será necessária uma quantidade 10 vezes superior de 2,3,7,8-TCDF. A obtenção das Quantidades de Equivalência Tóxica resulta da multiplicação do valor da concentração do isómero pelo TEF correspondente, ou seja, em termos matemáticos

$$TEQ \text{ (unidades de concentração)} = [\text{Concentração}] \times TEF.$$

A concentração pode assumir diversas formas, massa por volume, massa por massa ou percentagem. Existem diferentes Factores de Equivalência Tóxica propostos por diferentes organismos, estes diferenciam-se sobretudo no sistema de ponderação que aplicam a cada isómero. A notação que irá ser utilizada baseia-se nos Equivalentes Tóxicos Internacionais ou NATO/CCMS (I-TEF ou I-TEQ) sempre que haja ausência de notação específica assume-se que se trata destes equivalentes.

Quadro 6-II

Lista dos 17 isómeros de PCDD/Fs 2,3,7,8 substituidos e dos 12 isómeros de PCBs planares com o seu correspondente factor de equivalência tóxica international (I-TEF).

-TEQ = I-TEF x [Concentração do isómero]/unidades de concentração.

PCDFs		PCDDs		PCBs planares	
Isómero	I-TEF	Isómero	I-TEF	Isómero	I-TEF
2,3,7,8-TCDF	0,1	2,3,7,8-TCDD	1	3,4,4',5-TCB #81	0,0001'
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	3,3',4,4'-TCB #77	0,0005
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5			2',3,4,4',5-PeCB #123	0,0001
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	2,3',4,4',5-PeCB #118	0,0001
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	2,3,4,4',5-PeCB #114	0,0005
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	2,3,3',4,4'-PeCB #105	0,0001
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1			3,3',4,4',5-PeCB # 126	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	2,3',4,4',5,5'-HxCB #167	0,00001
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01			2,3,3',4,4',5-HxCB #156	0,0005
				2,3,3',4,4',5'-HxCB #157	0,0005
				3,3',4,4',5,5'-HxCB #169	0,01
OCDF	0,001	OCDD	0,001	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB #189	0,0001

Gama de aplicação

A gama de concentrações nas diferentes matrizes pode ser bastante ampla, além de outros factores depende do tipo de amostra, da zona geográfica, e do isómero em questão. De um modo geral, pode-se afirmar que as concentrações variam entre ppb (μg/L) e ppq (pg/L).

Interferentes

As baixas gamas de concentrações de PCDD/Fs e PCBs planares encontrados no meio ambiente, por comparação com outros compostos orgânicos que podem interferir na quantificação, impõem o uso de processos extractivos muito selectivos. São usados procedimentos de purificação muito rigorosos de forma a separar os PCDD/Fs e PCBs planares de outras substâncias interferentes. Estes procedimentos baseiam-se em técnicas cromatográficas de repartição líquido-líquido, adsorção ou permeação em gel. Em casos mais específicos pode recorrer-se a soluções ácidas, básicas ou agentes oxidantes para a destruição química de alguns dos interferentes.

6.8.2 Equipamento

6.8.2.1 Equipamento analítico

- Espectrómetro de Massa de Alta Resolução – HRMS da Micromass, AutoSpec ultima – acoplado a um Cromatógrafo Gasoso de Alta Resolução – GC da Agilent 6890 series.
- Sistema Automatizado de Clean Up - Power Prep/Fluid Management System.
- Evaporado rotativo.

- Banho de Ultra-Sons.
- Micro-concentrador de Azoto.
- Balanças analíticas de classe I e de classe II.
- Estufa.
- Mufla.
- Arca congeladora.

6.8.3 Material e acessórios

Material de vidro
- Balões de fundo redondos.
- Ampolas de decantação.
- Copos de precipitação.
- Provetas.
- Varetas.
- "vials".
- Micro-seringas.
- Micro-filtro com 1 μm de poro adaptável a seringas.
- Papel de filtro (1 qualitativo de 150 mm).

6.8.4 Reagentes

- Padrões de calibração, EPA Method 1613 Standard Solutions CSL, CS1, CS2, CS3, CS4 e CS5 da Wellington Laboratories.
- Padrões de extracção, EPA Method 1613 Standard Solutions EPA-1613LCS da Wellington Laboratories.
- Padrões de injecção, EPA Method 1613 Standard Solutions EPA-1613ISS da Wellington Laboratories.
- Padrões de calibração, WP-CVS Standard Solutions WP-CS1, WP-CS2, WP-CS3, WP-CS4, WP-CS5, WP-CS6 e WP-CS7 da Wellington Laboratories.
- Padrões de extracção, WP-CVS Standard Solutions WP-LCS da Wellington Laboratories.
- Padrões de injecção, WP-CVS Standard Solutions WP-ISS da Wellington Laboratories.
- Silica gel para cromatografia em coluna (0,063-0,200 mm).
- Sulfato de sódio p.a. (99%)

Solventes
- Tolueno de elevada pureza para cromatografia gasosa isento de pesticidas (pesticide grade).
- Hexano de elevada pureza para cromatografia gasosa isento de pesticidas (pesticide grade).
- Diclorometano de elevada pureza para cromatografia gasosa isento de pesticidas (pesticide grade).
- Ciclohexano de elevada pureza para cromatografia gasosa isento de pesticidas (pesticide grade).
- Nonano de elevada pureza para cromatografia gasosa isento de pesticidas (pesticide grade).
- Tetradecano de elevada pureza para cromatografia gasosa isento de pesticidas (pesticide grade).
- Acetato de Etilo de elevada pureza para cromatografia gasosa isento de pesticidas (pesticide grade).
- Ácido sulfúrico p.a.
- Acetona p. a.
- Mistura cromossulfúrica para limpeza de material de vidro.

6.8.5 Procedimento analítico

6.8.5.1 Amostragem e conservação

As amostras aquosas devem ser armazenadas em frascos de vidro escuro e refrigeradas. O tempo de conservação das amostras nestas condições é variável, no entanto a extracção das amostras deve realizar-se no prazo máximo de 72 dias após a colheita. Todas as amostras não homogéneas devem ser tratadas adequadamente, isto é, devem ser submetidas a agitação e caso seja necessário podem ser filtradas. Para evitar contaminações recomenda-se o uso de tampas de rosca revestidas com PTFE.

6.8.5.2 Limpeza do material de vidro

O material de vidro utilizado deverá ser separado de acordo com gamas de concentrações de trabalho semelhantes, isto é, deve ser dividido primariamente em três categorias; sistemas contaminados, sistemas relativamente contaminados sistemas não contaminados. A lavagem do material de vidro contempla três fases distintas:

Material volumétrico

- 1ª Fase: Lavagem com diclorometano (3 vezes) seguida de lavagem com acetona (3 vezes). Finalmente com água da rede (3 vezes).
- 2ª Fase: Passar o material por mistura cromossulfúrica e deixar repousar durante a noite (ou por um período de 8 horas). Lavar com água da rede e colocar num banho de ultra-sons durante 5 minutos.
- 3ª Fase: Lavagem com água da rede, seguida de uma lavagem com água desmineralizada e finalmente lavar com água millipore. Para a secagem, colocar o material na estufa a 60 ºC. Antes de usar passa-se o material pelo solvente com o qual se vai utilizar.

Material não volumétrico

Além das três fases anteriores e de forma a garantir uma degradação de eventuais resíduos de matéria orgânica o material de vidro pode ser tratado numa mufla a 450 ºC durante a noite (ou por um período mínimo de 8 horas).

6.8.5.3 Extracção da amostra

A metodologia que vamos aplicar para a extracção dos PCDD/Fs e PCBs planares vai depender das características da matriz, isto é, a técnica extractiva vai ter algumas variações para permitir uma recuperação completa dos isómeros.

Assim, a técnica para as matrizes aquosas é a seguinte:

1. Filtrar a amostra caso esta apresente um elevado teor de partículas em suspensão.
2. Homogeneizar a amostra e com o auxílio de uma proveta medir 1 litro.
3. Colocar o volume medido dentro de uma ampola de decantação, com 2 litros, e adicionar 5 mL de acetona fortificados com 10 μl do padrão de extracção EPA-1613LCS e uma segunda solução de 5 mL de acetona à qual foram adicionados 20 μl do padrão de extracção WP-LCSdil.
4. Uma segunda toma de 5 mL de acetona deve ser utilizada para lavar os *erlemeyers* onde foram preparados os padrões diluídos.
5. Deixar repousar durante 30 minutos para incorporar o padrão.
6. Proceder a uma extracção líquido-líquido com 50 mL de tolueno ou diclorometano, deverão ser feitos quatro contactos com a duração unitária de 5 minutos, renovando o solvente após cada um.
7. O solvente de cada contacto, antes de ser colocado na ampola de decantação, deverá ser passado pelo frasco da amostra.

Preparação da solução padrão de extracção (WP-LCSdil) com os PCBs planares marcados com 13C
Colocar o "vial" onde se pretende preparar a solução sobre o prato de uma balança analítica de classe I e determinar a sua massa. Tarar a balança e medir 910 µL de nonano para o "vial" – registar a massa. Tarar novamente o "vial" e adicionar 50 µL do padrão WP-LCS (Wellington Laboratories – em nonano) – registar a massa. Tarar uma última vez o "vial" e adicionar 40 µL de tetradecano (conservante) – registar a sua massa. No final obtêm-se 1000 µL de solução padrão de extracção WP-LCSdil (96 % em nonano e 4% em tetradecano – v/v) válida para cerca de 50 amostras – o volume desta solução padrão de extracção utilizado por cada amostra são 20 µL. A percentagem de nonano e tetradecano em p/p pode ser calculada através dos valores das massas dos componentes individuais adicionados. Colocar um *erlenmeyer* com 5 mL de acetona numa balança e tarar. Fortificar estes 5 mL de acetona com 20 µL da solução padrão de extracção. Registar a massa de padrão de extracção adicionada. Depositar os 5 mL de acetona fortificados na ampola de decantação e lavar o *erlenmeyer* com uma nova toma de 5 mL de acetona. Depositar também os 5 mL de lavagem na ampola. Para a determinar a quantidade de padrão adicionada, utilizam-se os valores das percentagens p/p dos solventes, do padrão WP-LCS e da massa dos 20 µL de volume utilizados na fortificação. É preferível utilizar os valores de percentagem em p/p pois estes apresentam um maior rigor e consequentemente uma menor incerteza, no entanto e desde que se validem os volumes medidos, podem usar-se valores de percentagem em v/v.

Nota: Em alternativa a amostra aquosa pode ser extraída pela técnica de extracção em fase sólida com discos de C18 (SPE). Neste tipo de procedimento, o disco de C18, após a passagem da amostra é extraído por soxhlet do mesmo modo que uma amostra de matriz sólida.

Concentrar o extracto, proveniente da extracção soxhlet, num evaporador rotativo até um volume de cerca de 2 a 3 mL (condições de P/T para optimizadas para o tolueno P ≈ 160 mbar e T = 60ºC). Adicionar 100 mL de hexano e tornar a concentrar o extracto até 2 a 3 mL (condições de P/T optimizadas para o hexano P ≈ 600 mbar e T = 60ºC). Passar o extracto por um microfiltro com 1 µm de poro e proceder a uma limpeza dos interferentes através de um "clean-up" com três colunas no sistema Powerprep/FMS (sílica, alumina e carvão activado - para amostras que se sabe conterem grandes quantidades de compostos orgânicos, tais como, lamas contaminadas deve usar-se uma coluna de sílica com maior capacidade - a coluna Jumbo). Deste clean-up resultaram 3 fracções (fracção 1, 2 e 5). A fracção 1 é constituída por tolueno e recolhida num balão de 100 mL, enquanto as outras duas fracções (2 e 5) são constituídas por uma mistura de hexano/diclorometano e recolhidas em conjunto num balão de 250 mL, obtendo-se desta forma dois extractos (balão 1 e 2). Concentrar o extracto do balão 1, constituído por 100 mL de tolueno, num evaporador rotativo até um volume de cerca de 2 a 3 mL. Concentrar também o extracto do balão 2, composto por uma mistura de 250 mL hexano/diclorometano, até um volume de cerca de 2 a 3 mL. Utilizando uma pipeta Pasteur, transferir em várias porções os 2 a 3 mL do balão 1 para um "vial" – nº 1 e evaporar lentamente sob corrente de azoto (todas as evaporações sob corrente de azoto devem ser realizadas lentamente, de forma a não afectar significativamente as recuperações). Após a total remoção do extracto, lava-se bem o balão 1 (de 100 mL) e as suas paredes com diclorometano. Esta lavagem deverá ser feita com três fracções renovando o solvente após cada lavagem. Transferir também o diclorometano da lavagem para o "vial" nº 1 e evaporar até à secura. Reconstituir a matriz, adicionando ao "vial" 5 µL de nonano e 5 µL do padrão de injecção EPA- 1613ISS. Injectar a amostra no equipamento de HRGC/HRMS (2 µL - Determinação de PCDD/Fs). Depois desta primeira injecção, transferir o extracto do balão 2 (de 250 mL) em várias porções um "vial" – nº 2 e tornar a evaporar lentamente e sob corrente de azoto (todas as evaporações sob corrente de azoto devem ser realizadas lentamente, de forma a não afectar significativamente as recuperações). Após a total remoção deste extracto lavam-se bem as paredes do balão 2 com diclorometano. Esta lavagem deverá ser feita com três fracções renovando o solvente após cada lavagem. Transferir o diclorometano da lavagem para o "vial" nº 2 e evaporar até à secura. Reconstituir o "vial" nº 2 com 10 µL de diclorometano. Retirar 2 µL do extracto do "vial" nº 2 e transferir o restante extracto para o "vial" nº 1, lavando o "vial" nº 2 com 3 tomas de 500 µl de diclorometano. Transferir o diclorometano desta lavagem para o "vial" nº 1 e re-evaporar até à secura. Reconstituir com 8 µl do padrão de injecção WP-ISSdil. Injectar a amostra no equipamento de HRGC/HRMS (2 µl - Determinação de PCBs

planares). Caso seja necessário efectuar alguma diluição ter atenção em corrigir os valores das concentrações para os diferentes padrões internos adicionados.

Preparação da solução padrão de injecção (WP-ISSdil) com os PCBs planares marcados com ^{13}C
Colocar o "vial" onde se pretende preparar a solução sobre o prato de uma balança analítica de classe I e determinar a sua massa. Tarar a balança e medir 860 µL de nonano para o "vial" – registar a massa. Tarar novamente o "vial" e adicionar 100 µL dopadrão WP-ISS (Wellington Laboratories – em nonano) – registar a massa. Tarar finalmente o "vial" uma última vez e adicionar 40 µL de tetradecano (conservante) – registar a sua massa. No final obtêm-se 1000µL de solução padrão de injecção WP-ISSdil (96 % em nonano e 4% em tetradecano – v/v) válida para cerca de 100 amostras – o volume desta solução padrão de injecção utilizado por cada amostra são 8 µL. A percentagem de nonano e tetradecano em p/p pode ser calculada através dos valores das massas dos componentes individuais adicionados. Tarar o "vial" da amostra evaporada até à secura e adicionar os 8 µL da solução anterior - registar a massa de padrão de injecção. Para a determinar a quantidade de padrão adicionada, utilizam-se os valores das percentagens p/p dos solventes, do padrão WP-ISS e da massa dos 8 µl de volume adicionados ao "vial" da amostra. É preferível utilizar os valores de percentagem em p/p pois estes apresentam um maior rigor e consequentemente uma menor incerteza, no entanto e desde que se validem os volumes medidos, podem usar-se valores de percentagem em v/v.

6.8.5.4 Determinação de PCDD/Fs em águas limpas ou com baixo teor de sólidos em suspensão (<1% sólidos suspensos – abastecimento e outras

1. Com o auxílio de uma proveta medir 1000 mL de amostra. Colocar essa amostra dentro de uma ampola de decantação de 2 litros e adicionar 5 mL de acetona à qual foram adicionados 10 µL do padrão de extracção EPA-1613LCS. Acrescentar uma segunda solução de 5 mL de acetona à qual foram adicionados 20 µL do padrão de extracção WP-LCSdil. Estas fortificações devem ser feitas depositando homogeneamente várias porções de cada solução sobre o conteúdo do cartucho. Uma segunda toma de 5 mL de acetona deve ser utilizada para lavar o erlemeyer onde foram preparados os padrões diluídos.
2. Deixar repousar durante 30 minutos para homogenizar a amostra com o padrão.
3. Proceder a uma extracção por líquido-líquido com 50 mL de diclorometano ou tolueno (este último solvente é mais susceptível de fomentar a formação de emulsões), deveram ser feitos quatro contactos sucessivos com a duração unitária de 5 minutos. Deixar repousar a ampola de decantação durante 10 minutos, após o fim de cada contacto, e recolher a fase orgânica num balão de 250 mL.

Nota: Caso se forme uma emulsão devem ser tomadas medidas para promover uma efectiva separação das fases. Estas medidas podem passar pelo uso da agitação, ultra-sons, centrifugação, adição de NaCl e outras.

4. Concentrar o extracto num evaporador rotativo até um volume de cerca de 2 a 3 mL.

Nota: Evaporar o solvente num evaporador rotativo ajustando as nas seguintes condições de pressão e temperatura. A temperatura normalmente é fixada a 60ºC.

5. Adicionar sulfato de sódio anidro para remover os vestígios de água. Filtrar o extracto para um balão de 100 mL usando para o efeito um filtro com um 1 µm de poro e um seringa de plástico descartável. Deve ser tomado o cuidado de lavar bem o balão de 250 mL, ou seja, lavar por três vezes as paredes do balão com diferentes tomas do mesmo solvente. De forma a optimizar as recuperações deve ser efectuada uma última lavagem do balão com hexano.

Nota: Por vezes a presença de cloro ou outras substâncias pode implicar o recurso a uma limpeza ou clean-up no sistema PowerPrep/FMS.

6. Tornar a concentrar o extracto a um volume de cerca de 2 a 3 mL. Transferir esse extracto para um vil, utilizando um pipeta Pasteur, e evaporar lentamente sob corrente de azoto. Após a total remoção do conteúdo do balão deve-se lavar bem as suas paredes com diclorometano. Esta lavagem será efectuada com três fracções renovando o solvente após cada lavagem. Por forma a optimizar as recuperações deve ser efectuada uma última lavagem do balão com tolueno. Transferir os solventes das lavagens (diclorometano e tolueno) para um vial e evaporar até à secura.

Nota: Todas as evaporações sob corrente de N_2 devem ser realizadas muito lentamente de modo a não afectar significativamente as recuperações.

7. Reconstituir com 5 μL de nonano e 5 μL de padrão EPA-1613ISS. Injectar a amostra no equipamento de HRGC/HRMS (2 μL - Determinação de PCDD/Fs).
8. Re-evaporar o vial lentamente até à secura e reconstituir com 8 μL de padrão de injecção WP-ISSdil.
9. Injectar a amostra no equipamento de HRGC/HRMS (2 μL - Determinação de PCBs coplanares). Caso seja necessário efectuar alguma diluição ter atenção em corrigir os valores das concentrações para os diferentes padrões internos adicionados.

6.8.6 Quantificação

Os vários congéneres de PCDD/Fs e PCBs planares amostrados quantificam-se através da injecção num cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massa (HRGC/HRMS). A identificação realiza-se tendo em conta os tempos de retenção para cada congénere e para o respectivo isómero marcado com ^{13}C. Verifica-se também, se a razão isotópica (razão entre as massas dos fragmentos M1/z e M2/z) para cada ião se mantém, quer nos congéneres nativos quer nos marcados. Uma maior selectividade é conseguida utilizando um espectrómetro de massa de alta resolução, mantendo a resolução acima de 10.000 (no modo SIM – "selected ion monitoring", isto é, em modo de ião seleccionado). A quantificação baseia-se num método padrão designado por "Técnica de Diluição Isotópica", este consiste na adição de quantidades conhecidas de isómeros de PCDD/Fs e PCBs planares marcados com ^{13}C antes da etapa de extracção. Os seus fundamentos resultam da linearidade que se obtém para o sinal destes compostos num espectrómetro de massa, ao longo de uma gama de concentrações determinada e da utilização dos factores de resposta relativa ("Relative Response Factors" – RRF). O RRF é um parâmetro que relaciona o sinal de um determinado isómero nativo com a resposta do mesmo isómero marcado isotopicamente.

$$RRF = \frac{[A1_n(^{12}C) + A2_n(^{12}C)] \times C_m(^{13}C)}{[A1_m(^{13}C) + A2_m(^{13}C)] \times C_n(^{12}C)}$$

Onde:
RRF é o factor de resposta relativa;
$A1n(^{12}C)$ e $A2n(^{12}C)$ são respectivamente as áreas dos picos (M1/z e M2/z) para os isómeros nativos;
$A1m(^{13}C)$ e $A2m(^{13}C)$ são respectivamente as áreas dos picos (M1/z e M2/z) para os isómeros marcados;
$Cn(^{12}C)$ é a concentração de isómero nativo no padrão de calibração;
$Cm(^{13}C)$ é a concentração de isómero marcado no padrão de calibração.

A partir da equação anterior, pode-se calcular as concentrações dos vários PCDD/Fs e PCBs planares numa amostra, mas para isso é necessário determinar os RRFs dos padrões de calibração para cada isómero. Da composição dos padrões fazem parte quantidades conhecidas e variáveis dos PCDD/Fs e PCBs planares nativos - $Cn(^{12}C)$ – e quantidades conhecidas e constantes dos mesmos isómeros marcados - $Cm(^{13}C)$. Injectando cada uma das soluções

padrão obtêm-se picos cromatográficos para os quais se determinam os valores de área - A1n(^{12}C), A2n(^{12}C), A1m(^{13}C) e A2m(^{13}C). Aplicando a equação anterior, calculam-se os RRFs de cada isómero ao longo da calibração, ou seja para cada padrão da curva de calibração. Se o desvio padrão relativo (RSD ou coeficiente de variação) associado aos RRFs dos vários padrões for reduzido. Validação do método e controlo de qualidade) considera-se que o valor do RRF é constante ao longo da calibração. Conhecendo o valor do RRF de cada isómero, pode-se quantificar as amostras dado que as quantidades adicionadas de PCDD/Fs e PCBs planares marcados durante as etapas de fortificação são idênticas às existentes nos padrões de calibração. Assim, a única incógnita na equação anterior, é a concentração de PCDDs/PCDFs nativos – Cn(^{12}C) – que é o que se pretende determinar.

O equipamento de análise consiste num cromatógrafo gasoso da marca Agilent 6890 Series com injector automático acoplado a um espectrómetro de massa de alta resolução da Micromass AutoSpec-Ultima. A separação cromatográfica é feita através de uma coluna capilar VF-5MS da Varian, com 60 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Para gás de arraste é utilizado o hélio com uma velocidade linear de 35 cm/s. A injecção faz-se em modo splitless sendo a temperatura do injector e da interface de 280 ºC. O programa de temperatura consiste numa sequência de duas rampas que começa nos 140 ºC e vai aumentando à razão de 20 ºC/min até aos 200ºC. A segunda rampa começa nos 200 ºC e vai aumentando, com uma razão de 3 ºC/min, até aos 300 ºC. O programa de temperatura usado está no Quadro 6-III.

Quadro 6-III

Programa de temperatura usado para a separação cromatográfica.

Tempo (minutos)	Razão de aumento (ºCmin^{-1})	Temperatura (ºC)
1	0	140
1	20	200
14	30	300
50	0	300

A quantificação e identificação é feita por espectrometria de massa em modo de registo selectivo de iões (SIM) e com uma resolução igual ou superior a 10 000 (10% definição de vale), sendo o método de ionização usado o impacto electrónico (positive mode - EI+). A verificação do valor da resolução para as massas de trabalho necessita de um material de referência - o Perfluorqueroseno (PFK). Devem assim ser escolhidos entre três e cinco fragmentos do PFK, cobrindo a gama das massas dos PCDD/Fs e PCBs planares em análise. Desta forma, pode-se averiguar se a resolução se mantém acima de 10.000. Os desvios entre cada m/z exacto e teórico para os fragmentos do PFK não poderão exceder os 5 ppm (em unidades de massa atómica).

A temperatura da fonte é de 250ºC, utiliza-se uma energia de ionização é de 37 eV e uma voltagem de aceleração de 8.000 V. As massas dos fragmentos dos iões seleccionados que são monitorizados e as suas razões isotópicas estão descritas na Quadro 6-IV e 6-V.

Quadro 6-IV

Lista de iões seleccionados para a monitorizaçãi em modo SIM dos PCDDs/PCDFs.

FRAGMENTOS MONITORIZADOS PARA OS CONGÉNERES DAS DIOXINAS E DOS FURANOS				
		Iões seleccionados		Razão isotópica
Função	Composto	M_1/Z	M_2/Z	M_1/M_2
Nº 1 CONGÉNERES TETRACLORADOS	PFK	292,9825		-
	TCDF	303,9016	305,8987	M^+/M^{+2} = 0,77
	TCDF ^{13}C	315,9419	317,9389	M^+/M^{+2} = 0,77
	TCDD	319,8965	321,8936	M^+/M^{+2} = 0,77
	TCCD ^{37}Cl	327,8847		-
	PFK	330,9792		-
	TCDD ^{13}C	331,9368	333,9339	M^+/M^{+2} = 0,77
	HxCDPE	375,8364		-
Nº 2 CONGÉNERES PENTACLORADOS	PeCDF	339,8597	341,8567	M^{+2}/M^{+4} = 1,55
	PeCDF ^{13}C	351,900	353,8970	M^{+2}/M^{+4} = 1,55
	PFK	354,9792		-
	PeCDD	355,8546	357,8516	M^{+2}/M^{+4} = 1,55
	PeCDD ^{13}C	367,8949	369,8919	M^{+2}/M^{+4} = 1,55
	HpCDPE	409,7974		-
Nº 3 CONGÉNERES HEXACLORADOS	HXCDF	373,8208	375,8178	M^{+2}/M^{+4} = 1,24
	HxCDF ^{13}C	383,8639	385,8610	M^+/M^{+2} = 0,51
	HxCDD	389,8157	391,8127	M^{+2}/M^{+4} = 1,24
	PFK	392,9760		-
	HxCDD ^{13}C	401,8559	403,8529	M^{+2}/M^{+4} = 1,24
	PFK	430,9729		-
	OCDPE	445,7555		-

Quadro 6-V

Lista dos iões seleccionados para a monitorização em modo SIM dos PCBs planares.

FRAGMENTOS MONITORIZADOS PARA OS CONGÉNERES DOS PCBs PLANARES				
		Iões seleccionados		Razão isotópica
Função	Composto	M_1/Z	M_2/Z	M_1/M_2
Nº 1 CONGÉNERES TETRACLORADOS E PENTACLORADOS	PFK	318,9792		-
	TCB	291,9194	289,9224	$M^{+2}/M = 1,30$
	TCB ^{13}C	303,9597	301,9626	$M^{+4}/M^{+2} = 1,30$
	PeCB	325,8804	327,8775	$M^{+2}/M^{+4} = 1,53$
	PeCB ^{13}C	337,9207	339,9178	$M^{+2}/M^{+4} = 1,53$
Nº 2 CONGÉNERES PENTACLORADOS, HEXACLORADOS E HEPTACLORADOS	PFK	366,9792		-
	PeCB	325,8804	327,8775	$M^{+2}/M^{+4} = 1,53$
	PeCB ^{13}C	337,9207	339,9178	$M^{+2}/M^{+4} = 1,53$
	HxCB	359,8415	361,8385	$M^{+2}/M^{+4} = 1,23$
	HxCB ^{13}C	371,8817	373,8788	$M^{+2}/M^{+4} = 1,23$
	HPCB	393,8025	395,7995	$M^{+2}/M^{+4} = 1,02$
	HpCB ^{13}C	405,8428	407,8398	$M^{+2}/M^{+4} = 1,02$

Os critérios para confirmar a identificação dos PCDD/Fs e PCBs planares são os seguintes:

- Serão considerados picos cromatográficos aqueles que apresentam uma razão sinal/ruído superior a 3 os restantes serão atribuídos a ruído ou flutuações da linha de base.
- Para um pico cromatográfico ser considerado como pertencente a um PCDD/F ou a um PCB planar, o seu tempo de retenção tem de estar dentro de um intervalo definido (normalmente 5%) e a diferença nos tempos de retenção entre os isómeros nativo e marcado não deve exceder os 2%.
- Os picos cromatográficos correspondentes aos fragmentos de um isómero têm de verificar a razão isotópica correspondente com um desvio máximo admissível de 20% do valor teórico.
- A identificação dos picos cromatográficos correspondentes aos isómeros substituídos efectua-se por comparação com os tempos de retenção dos correspondentes isómeros substituídos marcados com ^{13}C adicionados na etapa de extracção.

6.8.7 Validação do método e controlo de qualidade

A implementação deste método requer a avaliação periódica da sua eficácia. Assim, é necessário assegurar um controlo de qualidade eficaz que essencialmente deve demonstrar a capacidade laboratorial de análise para as amostras. Devem ser estabelecidos critérios de avaliação do desempenho que assegurem uma capacidade aceitável de precisão e exactidão. Estes critérios são definidos após a realização de vários ensaios com materiais de referência certificados ou através da dopagem de amostras com uma quantidade conhecida dos congéneres nativos e marcados.

Devem efectuar-se ensaios para a avaliação do desempenho do método, sempre que se mudam os reagentes ou solventes, quando se fazem alterações no método (extracção/”clean- up”/injecção) e na ausência destes factores, de 30 em 30 amostras.

Os desvios associados aos resultados para as concentrações de PCDD/Fs e PCBs planares nativos, determinados para duplicados ou triplicados de uma mesma amostra não poderão exceder os 20% em módulo. Devem ser realizados ensaios de duplicados e triplicados de 30 em 30 amostras. Devem ser realizados brancos do método com uma periodicidade de 30 em 30 amostras e efectuados brancos de solvente para cada série de 10 amostras.

A avaliação da linearidade das curvas de calibração efectua-se, através do cálculo do desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) associado aos vários valores de RRF obtidos para cada isómero ao longo da calibração. Se o desvio padrão relativo for inferior a 35% considera-se que o valor de RRF é constante ao longo de toda a gama de calibração e utiliza-se o seu valor médio para determinar as concentrações das amostras. Caso o desvio padrão relativo seja superior a 35% torna-se necessário recalibrar o equipamento ou utilizar uma curva de calibração completa, com os respectivos valores de declive, ordenada na origem e factor de correlação. As curvas de calibração para os diferentes congéneres, devem ser verificadas antes do inicio de uma sessão de trabalho, tornando indispensável a injecção de um padrão de controlo. Os desvios em relação aos valores teóricos do padrão de controlo não devem exceder os 20% em módulo.

É necessário determinar os limites de detecção e quantificação sempre que se obtenham novas curvas de calibração. Os limites de detecção são determinados com base na relação sinal/ruído do equipamento enquanto que os limites de quantificação correspondem às concentrações do padrão mais baixo da calibração (1º padrão).

A avaliação da precisão e o número de algarismos significativos apresentados no resultado final é averiguada através do cálculo do desvio padrão associado a 10 injecções independentes dos diferentes padrões de calibração. Desta forma, é possível averiguar a precisão ao longo da gama de trabalho.

As recuperações para os PCDD/Fs e PCBs planares marcados com 13C dos diversos padrões (extracção, "clean-up" e injecção) devem situar-se entre [40%; 130%]. Para os congéneres nativos os valores das recuperações devem estar compreendidos entre [80%; 120%].

6.8.8 Resultados

Se for necessário re-injectar novamente uma amostra após um longo tempo de permanência no "vial" deve-se evaporar novamente até à secura e reconstituir até ao volume após a primeira injecção (6 μL – 2 injecções anteriores efectuadas PCDD/Fs e PCBs primeira – não adicionar o padrão interno pois este já foi adicionado).

Se for necessário diluir uma amostra o valor das concentrações dos padrões internos adicionados durante as etapas de fortificação deve ser corrigido para o valor real após a diluição, de modo a garantir uma boa quantificação.

$$concentração\ (ng/l) = \frac{V_{extracto}(\mu l) \times concentração_{extracto}\,(ng/ml)}{volume\ de\ amostra\ (ml)}$$

Os resultados devem ser expressos nas unidades do sistema internacional e em I-TEQs.

6.9 Determinação de compostos orgânicos voláteis no ar ambiente

6.9.1 Princípio

O método baseia-se na análise por cromatografia gasosa seguida de detecção por FID (detector de ionização de chama).

6.9.2 Equipamento

O uso de instrumentos automáticos permite a realização de grande número de análises sendo o equipamento utilizado pelo Laboratório de Referência do Ambiente, o mesmo que é utilizado pelo Laboratório NILU (Norwegian Institute for Air Research). O seu esquema de montagem encontra-se ilustrado na Figura 6 -4. Este equipamento permite medir em contínuo hidrocarbonetos não-metânicos no ar desde C_2 - C_9.

6.9.2.1 Analisador de COVNMs

O equipamento recomendado é um *VOC Air Analyser* da *Chrompack*. Trata-se de um cromatógrafo de gás de alta resolução equipado com uma coluna capilar. Este analisador está equipado com um sistema para retenção da humidade do ar da amostra, constituído por tubos de *nafion*. Também pode incluir um selector para 10 *canisters* (Figura 6-4).

Ainda fazem parte da sua constituição dois sistemas de *trap*. O primeiro *trap* é um tubo de vidro de 1/4" com empacotamento de *Carbosieve, Carbotrap e Carbotrap C*. O segundo *trap* é de focagem, e consiste numa coluna oca de sílica fundida de 10 cm (*Poraplot U*).

A coluna analítica utilizada é de Al_2O_3 / KCl de 50 m de comprimento, por 0,32 mm de diâmetro interno, e 5 µm de espessura de filme (*Chrompack* Cat. Nº 7515). É indispensável um sistema para o tratamento de dados tal como um computador - PC.

Como exemplo de modelo de um destes equipamentos refere-se o *CP 9001 Chrompack*.

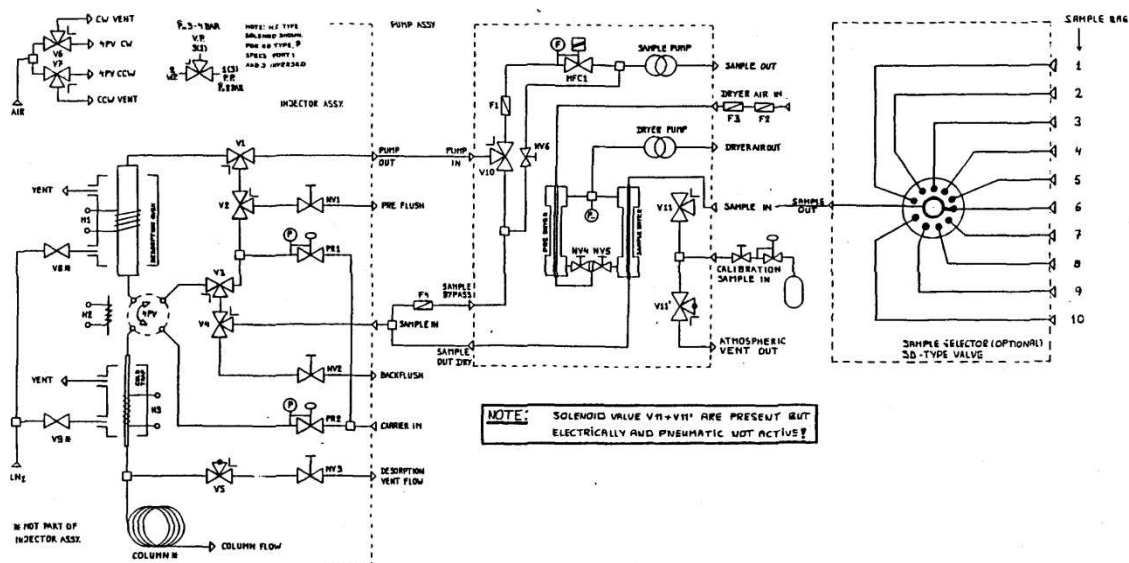



Figura 6-4

VOC Air Analyser da *Chrompack*, Middelburg, contendo tubos de *Nafion* para desumidificação da amostra, e com selector de canais para 10 *canisters.*

6.9.3 Gases e materiais

Todos os gases deverão ter um grau de pureza superior a 99,99%. Estes devem ser submetidos a uma limpeza por passagem através de *cartucho*s contendo carvão vegetal activado e *molecular sieve*. Esta limpeza é suficiente para os gases que alimentam o *FID*, mas não para o hélio como gás de arraste. O hélio deve ser limpo num *trap* de aço 1/4", preenchido com *molecular sieve* à temperatura do azoto líquido. Todos os tubos que se encontram em contacto com a amostra deverão ser de aço inoxidável de primeira qualidade ou de *teflon* (tubo de secagem).

6.9.4 Procedimento analítico

O procedimento analítico para este tipo de equipamento está descrito a seguir e ilustrado nas Figuras 6-5 e 6-6.

<u>Passo zero - Corrida:</u>
O sistema é colocado em *Run mode* pressionando a tecla *Standby*.

Nota: Na revisão do *software SWL 1.03L*, o sistema não pode ser iniciado a partir de qualquer outro estádio.

<u>Passo I – Refluxo / Injecção:</u>
O *trap* arrefecido é aquecido rapidamente, e a amostra que foi criofocada no passo 7, é injectada na coluna capilar. Ao mesmo tempo o tubo de adsorsão é aquecido e limpo por um refluxo de gás para preparar o sistema para a próxima amostragem.

Passo II – Refluxo / Paragem-espera:

Este estágio permite o uso sincronizado do auto-TCT com o programa de temperatura do cromatógrafo ou a sua frequência de amostragem diária.

Passo III – Refluxo / Pré - arrefecimento:

O tubo da amostragem (1º *trap*) é arrefecido até -20ºC para prepará-lo para a próxima recolha de amostra.

Passo IV - Colheita da amostra:

A amostra de ar é sugada através do tubo de adsorsão por meio de vácuo.

Passo V - Colecção de amostras / Pré - arrefecimento do *trap*:

Enquanto a colheita da amostra continua, o 2º *trap* (tubo de sílica fundida) é arrefecido entre -100 ºC e -150 ºC para prepará-lo para a criofocagem.

Passo VI e VII – Desadsorção / *Trapping*:

O tubo de adsorsão é aquecido e os componentes são transferidos através do gás vector para o 2º *trap* que está arrefecido e onde são criofocados.

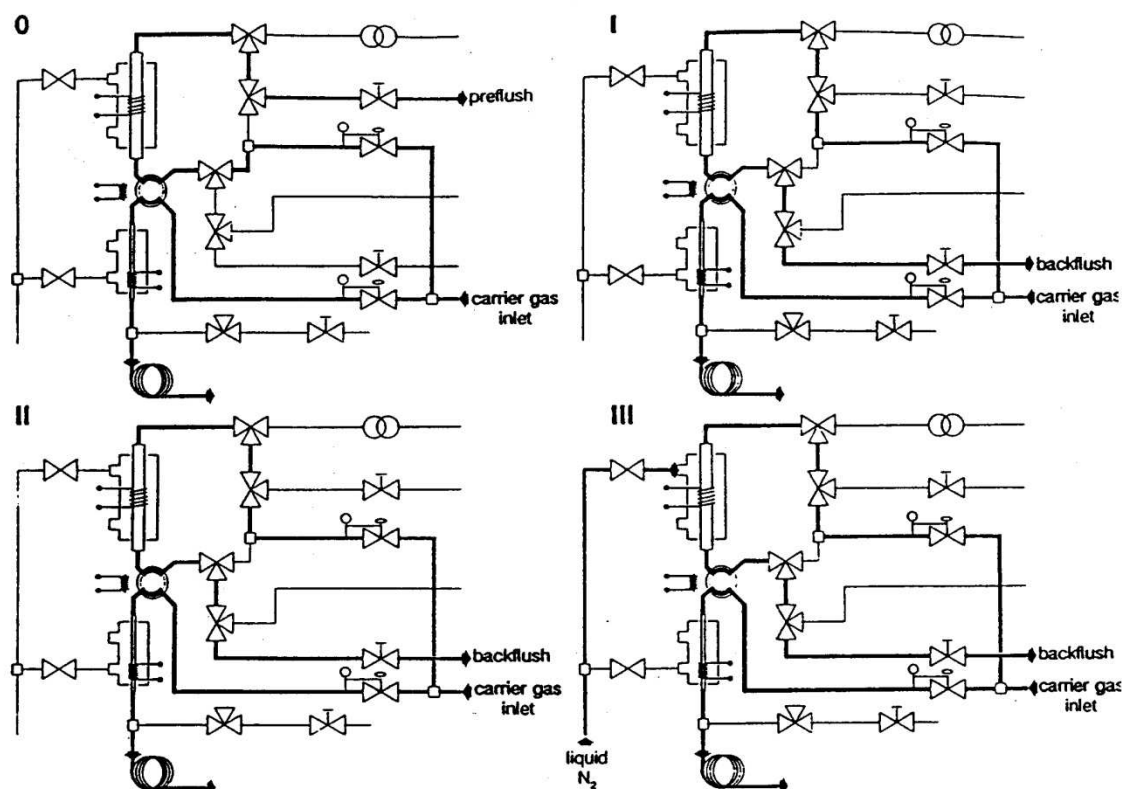



Figura 6-5

Procedimento analítico - passos 0 a III.

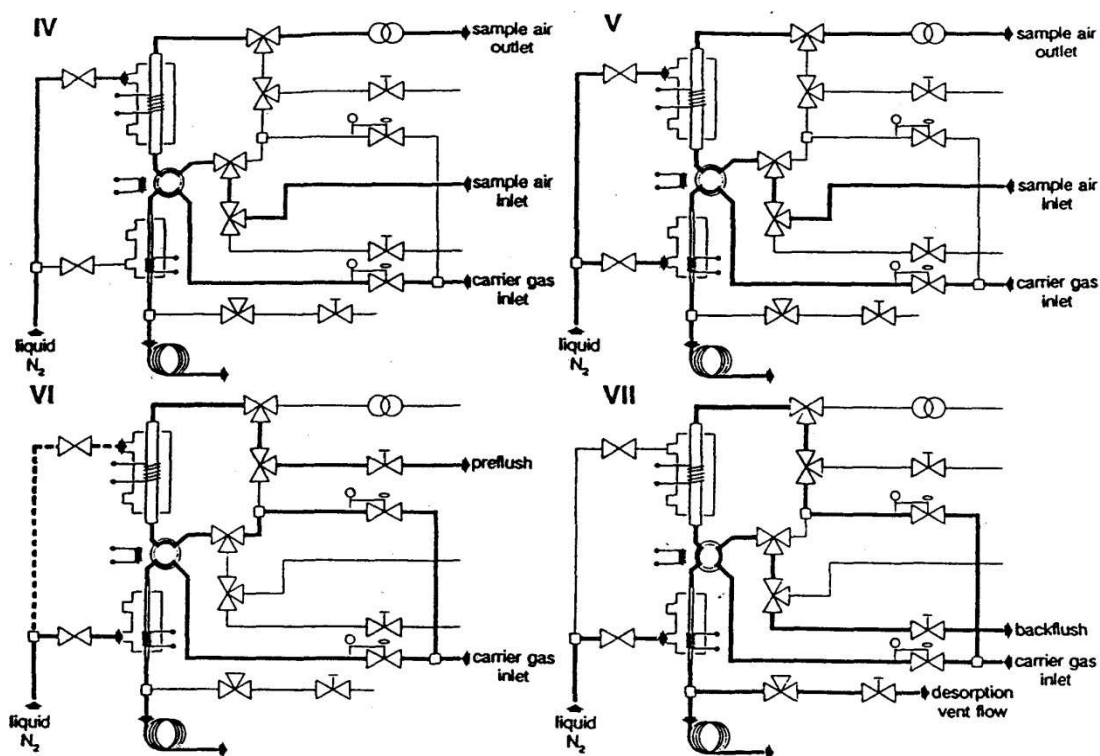



Figura 6-6
Procedimento analítico - passos IV a VII.

Quadro 6-VI
Temperaturas, gases, direcção de fluxos e fluxos de gás nas diferentes fases de um ciclo analítico da unidade de termodesadsorção.

Passo	Trap 1	Gás	Direcção	Fluxo	Trap 2	Gás	Tempo
I	150 ºC	He	*Backflush*	20 mL	125 ºC	He	10 min
II	Ambiente	He	*Backflush*	20 mL	Ambiente	He	5 min
III	-20	He	*Backflush*	20 mL	Ambiente	He	5 min
IV	-20	Amostra	*Front*	25 mL	Ambiente	He	33 min
V	-20	Amostra	*Front*	25 mL	-100	He	2 min
VI	250	He	*Desorption flow*	5 mL	-100	He	5 min
VII	150	He +HC	*Backflush*	8 mL	125 ºC	He + HC	10 min

Quadro 6-VII

Programa de temperaturas do forno para separação dos hidrocarbonetos leves.

Equipamento	
• cromatógrafo	Crompack, CP 9001
• unidade de termodesadsorção	TCT Crompack (ver condições do Quadro 4.2-II)
• temperatura do ROD	150 ºC
• temperatura da válvula	150 ºC
• coluna:	
tipo	Crompack (capilar)
material	Al2O3/KCL
dimensões	l=50 mts; (int=0,32 mm; 5 (m de espessura de filme
• detector	Crompack *(FID) Flame Ionization Detector*

Programa de temperaturas do forno	
• temperatura inicial	50 ºC
• 1º gradiente de temperatura	12 ºC / min
• temperatura final do 1º gradiente de temperatura	110 ºC
• 2º gradiente de temperatura	6 ºC / min
• temperatura final do 2º gradiente de temperatura	149 ºC
• 3º gradiente de temperatura	50 ºC / min
• temperatura final do 3º gradiente de temperatura	203 ºC
• tempo final do programa	36 min

Condições do detector de FID	
• temperatura	250 ºC

Gases e caudais	
• gás vector	Hélio (118 kPa)
• gases de combustão	Azoto (300 kPa)
	Ar (150 kPa)
	Hidrogénio (150 kPa)

Selector de canais de amostragem	
• caudal de amostragem	10 mL / min

Nota: O consumo de azoto líquido é de cerca de 2 litros por amostra.

Um cromatograma com a separação dos hidrocarbonetos leves é apresentado na figura 4-7.

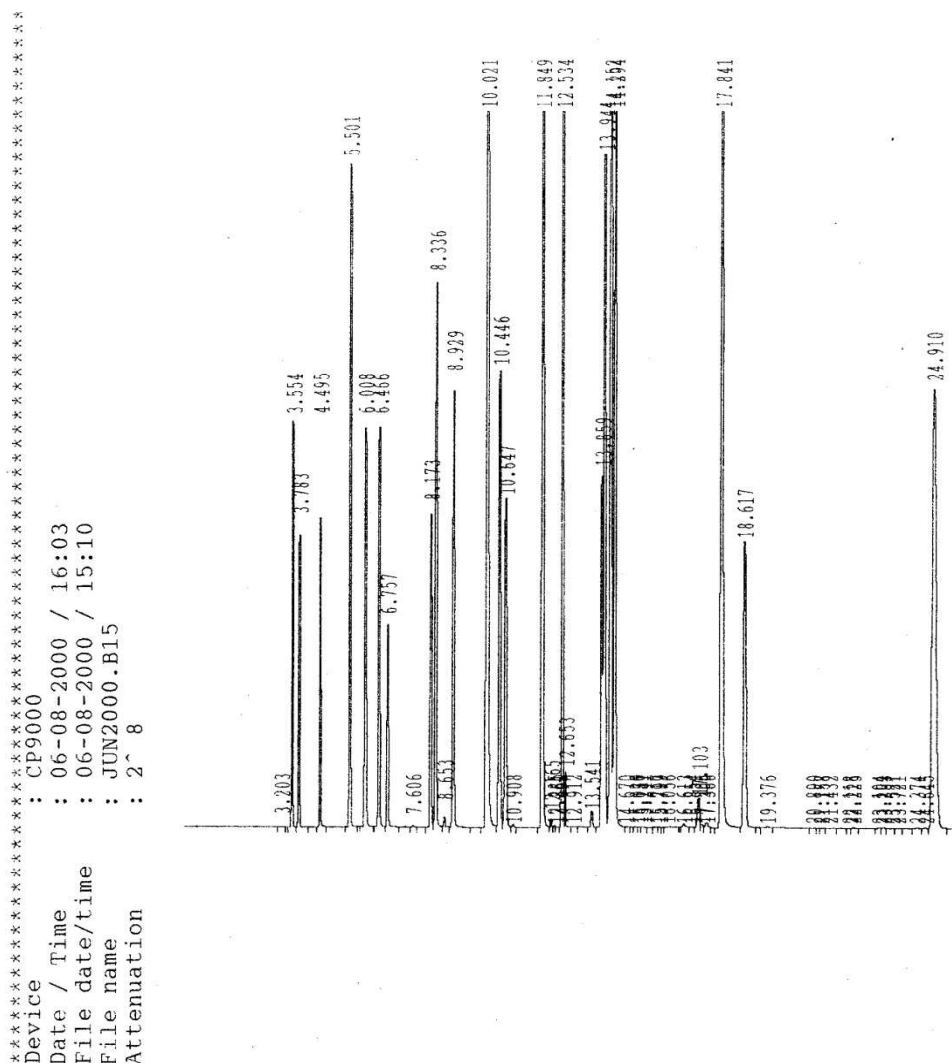



Figura 6-7

Cromatograma por GC de hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

(1) etano	(7) n-butano	(13) 1,3-butadieno	(19) n-hexano
(2) etileno	(8) trans-2-buteno	(14) trans-2-buteno	(20) n-heptano
(3) propano	(9) 1-buteno	(15) cis-2-buteno	(21) benzeno
(4) propeno	(10) cis-2-buteno	(16) 2-metil-pentano	(22) tolueno
(5) acetileno	(11) i-pentano	(17) 3-metil-pentano	
(6) i-butano	(12) n-pentano	(18) isopreno	

6.9.5 Garantia da Qualidade

6.9.5.1 Calibração

Deve utilizar-se uma mistura de gás certificada (Material de Referência Certificado-MRC) pelo NPL, NIST ou, p.ex., da SCOTTY, contendo 23 hidrocarbonetos para determinar a resposta de número de átomos de carbono para o FID.

O gás de mistura padrão é analisado sob as mesmas condições que a amostra (pressão, fluxo, volume e período de tempo) ligado a uma das dez entradas do selector. A exactidão da leitura do controlador do fluxo de massa não é deste modo um ponto crítico no cálculo de concentrações.

Pode usar-se a resposta do n-butano de um padrão do NPL de 10 ppb, a fim de calcular a resposta do número de átomos de carbono.

Liga-se o gás padrão a uma das entradas do selector de amostra. Convém utilizar um canal fixo para os padrões.

Deve fazer-se a identificação manual dos hidrocarbonetos através dos tempos de retenção e integrar-se todos os picos de hidrocarbonetos do cromatograma obtido.

6.9.5.2 Manutenção

Verificam-se os valores do "branco" do gás de arraste através de uma ligação directa a uma das entradas da válvula de multi-posições. É de importância fundamental, um gás de arraste puro, isento de COVNM, para a análise dos hidrocarbonetos voláteis.

Controlam-se frequentemente os valores do "branco" do instrumento especialmente dos *traps*, pois os hidrocarbonetos com pontos de ebulição mais elevados podem decompor-se nos *traps* e causar ruído (*background noise*) nos tempos de retenção dos hidrocarbonetos.

A necessidade de mudar os tubos de secagem (no caso de utilizar outros tubos diferentes do *nafion*) é indicada através de uma má execução do cromatograma. Numa base de rotina, deve renovar-se o tubo todas as semanas.

Devem registar-se as áreas correspondentes aos picos dos gases padrão, pois este procedimento torna-se bastante útil para avaliar o comportamento do instrumento para um período de tempo longo.

A verificação de todos os fluxos de gás deve ser feita regularmente.

6.10 Determinação de aldeídos e cetonas no ar ambiente

6.10.1 Princípio

A análise dos aldeídos e cetonas nos *cartuchos* sob a forma de 2,4-dinitrofenilhidrazonas é feita em extractos, usando a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultra violeta (*HPLC-UV*).

6.10.2 Equipamento

Pode utilizar-se o seguinte equipamento (as marcas são facultativas):

- Dois sistemas modulares *Beckman - System Gold - Programmable Solvent Module 126*, que constituem a fase móvel de solventes ternário do *HPLC*;
- Um detector *Beckman - System Gold- Diode Array Detector 168*;
- Um auto-amostrador *Beckman - System Gold - Autosampler 502*;
- Uma coluna *Beckman C18*, de fase reversa, com 25 cm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, com enchimento composto por partículas com de 10 µm de diâmetro;
- Um sistema de processamento de dados *Hewlett-Packard*;
- Um sistema de transferência de dados *Beckman*;
- Seringas e utensílios de vidro volumétricos.

6.10.3 Reagentes

- Acetonitrilo, qualidade *HPLC, BAKER., Nº. 9017* ou equivalente
- Metanol, *Merck Nº. 1230*
- Água ultra-pura "*Milli-Q" plus 185*
- Iodeto de potássio, *Merck Nº 0250*
- Etanol a 96%
- Compostos de carbonilo com grau de pureza ≥ 99,99%
- 2,4- dinitrofenilhidrazina, Sigma 2630
- Padrões de compostos de carbonilo-DNPH TO11, *Supelco 4-7285*

6.10.4 Procedimento analítico

Enche-se uma seringa de 5 mL de capacidade com acetonitrilo. Recolhe-se o extracto da amostra num balão erlenmeyer de gargalo estreito de 3 mL de capacidade. Os derivados dos aldeídos e cetonas são eluidos fazendo passar lentamente o acetonitrilo, aproximadamente 1,5 mL/min, através do *cartucho* usando uma seringa até perfazer a marca de 3 mL.

Em seguida, transfere-se aproximadamente 0,5 mL da solução da anterior para um *vial* de 2 mL (apropriado para a amostragem automática em *HPLC*) que é, em seguida, vedado. A amostra encontra-se pronta para ser analisada.

Os compostos de carbonilo são separados numa coluna analítica C18 de fase reversa, a partir de 10 µL do extracto da amostra ou de uma solução padrão, utilizando um programa de solventes de gradiente ternário de metanol/água/acetonitrilo, conforme está indicado no Quadro 6-VIII.

Quadro 6-VIII

Gradiente ternário utilizado para a fase móvel para separar os carbonilohidrazonas, para um caudal de 1,5 mL/min.

Tempo (min)	Acetonitrilo (%)	Água (%)	Metanol (%)
0,0	60,0	33,0	7,0
6,0	60,0	33,0	7,0
20,0	72,0	28,0	0,0
21,0	60,0	33,0	7,0
30,0	60,0	33,0	7,0

A detecção e quantificação são levadas a cabo no comprimento de onda (λ) 369 nm (22 nm de largura de banda) usando 474 nm (50 nm de largura de banda) como λ de referência. A detecção e quantificação dos dicarbonilos são feitas a 440 nm (22 nm de largura de banda), usando 474 nm (banda com 22 nm de largura) como λ de referência.

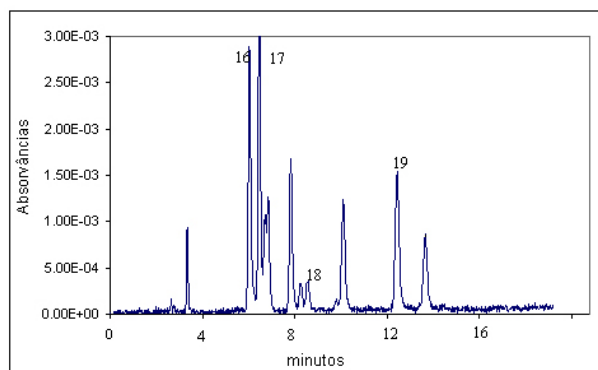



Figura 6-8

Separação dos compostos de carbonilohidrazonas a λ= 369 nm usando o gradiente ternário indicado.

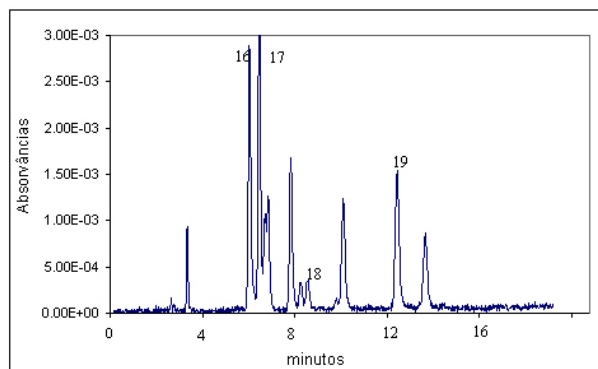



Figura 6-9

Separação dos compostos de carbonilohidrazonas a λ= 440 nm usando o gradiente ternário indicado.

São medidos os seguintes compostos detentores de grupos carbonilohidrazona: formaldeído (1), acetaldeído (2), acetona (3), acroleína (4), propanaldeído (5), crotonaldeído (6), butaldeído (7), benzaldeído (8), isovaleraldeído (9), valeraldeído (10), o-tolualdeído (11), m-tolualdeído (12), p-tolualdeído (13) hexanaldeído (14), 2,5-dimetilaldeído (15), metilvinilcetona (16), metacroleína (17), glioxal (18), e metil-glioxal (19), (Figuras 6-8 e 6-9).

6.10.5 Preparação de "brancos"

Devem preparar-se "brancos" sempre que forem analisadas séries de amostras. Os valores dos "brancos" para o formaldeído, acetaldeído, e propanaldeído irão provavelmente mudar com o lote do *cartucho* e com o acetonitrilo. O valor do "branco" não deve exceder os 0,05 µg/m^3 de compostos de carbonilo para um volume de amostra de 750 litros.

6.10.6 Preparação de padrões de hidrazonas

1. São dissolvidos 1 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Adiciona-se à solução obtida com agitação, 7 mL de H_2O e 25 mL de etanol a 95%. Continua-se a agitar vigorosamente e em seguida filtra-se a solução com um filtro de 0,45 µm da *Milipore Durapore* de membrana hidrófila de 47 mm de d.i.;
2. Dissolvem-se 1 a 2 gotas de cada composto de carbonilo (cerca de 100 mg no caso de ser sólido) em 2 mL de 95% de etanol e adicionam-se 2 mL de solução reagente DNPH, agitando vigorosamente; se o precipitado não se formar imediatamente, deixa-se a solução repousar durante 15 minutos. Se se pretender uma quantidade maior de cristais, dissolvem-se 200 a 500 mg de composto de carbonilo em 20 mL de etanol a 95% e em seguida adicionam-se 15 mL de solução reagente. O produto formado pode ser recristalizado a partir da solução etanólica;
3. Filtra-se a pasta formada de hidrazonas. Lavam-se as hidrazonas 3 vezes com 50 mL de água. Secar a pasta filtrada numa estufa a 50 - 60 ºC durante a noite;
4. Preparam-se soluções padrão de 1 a 10 mg de carbonilohidrazonas por litro de acetonitrilo. As soluções são estáveis pelo menos durante um mês quando bem fechadas, refrigeradas a 4 ºC e no escuro;
5. Avaliar o grau de pureza (por HPLC-UV) dos padrões de carbonilohidrazonas.

6.10.7 Calibração

Prepara-se uma solução *stock* de cada composto de carbonilohidrazona, dissolvendo aproximadamente 5 mg ± 1% em 100 mL de acetonitrilo. As soluções de calibração são preparadas através da diluição da solução *stock* — 1 µg/mL a 2µg/mL é o suficiente para a maior parte das análises.

6.10.8 Quantificação

A concentração dos compostos de carbonilo nas amostras de ar é expressa em µg/m^3 e o resultado é dado pela seguinte expressão:

$$C = \frac{H(p)cvk}{h(s)V}$$

Onde:

C Concentração de compostos com grupos carbonilo na amostra de ar (µg/m^3)
c Concentração de compostos com grupos carbonilo no padrão (µg/mL)
H(s) Altura do pico/área de compostos com grupos carbonilo no padrão (contagem)
H(p) Altura do pico/área de compostos com grupos carbonilo na amostra (contagem)
k Factor de conversão (p.ex., de hidrazonas para carbonilos)
Formaldeído: 0,1429; acetaldeído: 0,1964; propanaldeído: 0,2373, etc.
V Volume da amostra (m^3)
v Volume da amostra preparada (mL)

6.10.9 Interferentes

A não remoção do ozono por parte do *scrubber* de ozono, resultará numa sub-estimativa da concentração de alguns compostos de carbonilohidrazonas.

6.11 Determinação de partículas em suspensão PM_{10} no ar ambiente - - método gravimétrico

6.11.1 Princípio

A diferença de peso antes e após a amostragem, irá dar a massa ganha pelo filtro devido às partículas PM_{10}. A concentração mássica de PM_{10} é calculada dividindo a massa da carga do filtro pelo volume total de ar aspirado durante o tempo de amostragem.

O grupo de trabalho sobre partículas criado pela Comissão Europeia recomenda que os cálculos para a determinação da concentração de PM_{10} sejam efectuados utilizando os valores da pressão atmosférica e temperatura absoluta ambientes. Excepção feita para a pressão, que deve ser corrigida ao nível médio do mar, para altitudes superiores a 300 metros.

6.11.2 Procedimento de pesagem

Os filtros já amostrados devem ser transportados o mais rápido possível para a sala de pesagem, onde devem ser equilibrados nas mesmas condições de antes da pesagem, ou seja, devem ser novamente acondicionados a uma temperatura de (20 ± 1) ºC e uma humidade relativa de (50 ± 3) %.

Caso não seja possível proceder-se de imediato ao equilíbrio dos filtros, estes devem ser guardados no frigorífico ou numa sala refrigerada (< 10 ºC) até que possam ser acondicionados como foi descrito acima. Deve ser evitada a condensação de água no filtro.

Deve ter-se em atenção que filtros muito secos, podem não atingir o equilíbrio dentro das 48 horas. É, assim, importante, ter em conta o lugar de armazenagem dos filtros antes da sua utilização. De igual modo, filtros humedecidos durante a amostragem, não atingem o equilíbrio ao fim das 48 horas de condicionamento. Não deve ser feita uma secagem forçada em estufa ou secador porque pode originar perdas de matéria volátil. Neste caso, é preciso prolongar mais 24 horas o período de condicionamento.

Os filtros devem ser manuseados cuidadosamente para não danificar a amostra

Devem manter-se na sala de pesagem dois filtros de referência, os quais são pesados diariamente. As diferenças de peso devem ser inferiores a 15 µg por semana. Se as diferenças forem maiores, isso pode ser uma indicação de contaminação na sala de pesagem/acondicionamento. A estabilidade da balança deve também ser verificada, pesando diariamente uma massa calibrada. Estas pesagens devem ser registadas num livro de registo colocado perto da balança.

Uma vez por semana deve preparar-se um filtro branco para pesagem. Os filtros brancos são previamente equilibrados nas mesmas condições em que são equilibrados os filtros para amostragem; devem ser transportados para o local de amostragem, colocados no amostrador sem se proceder à amostragem, retirados e guardados no contentor de transporte, abrigados, durante o período de amostragem, transportados de volta para a sala de acondicionamento e finalmente são pesados. Se a diferença de peso exceder 30 µg, pode ser uma indicação de um problema de contaminação durante o transporte ou no local de amostragem.

A balança analítica necessária para a pesagem deve ser adequada para o tipo e tamanho de filtros requeridos pelo amostrador. A gama de medida e sensibilidades requeridas, dependerão do peso da tara dos filtros e das cargas mássicas. Tipicamente, os filtros para o amostrador de grande volume devem ser pesados com uma exactidão de ± 1mg, preferencialmente ± 0,1 mg. Para amostradores de pequeno volume deve usar-se uma balança com uma sensibilidade de 0,01 mg.

6.11.3 Quantificação

O volume do ar aspirado é calculado pela expressão:

$$V = Q_a \, t$$

Onde:

- V volume de ar aspirado (m3 min-1);
- t tempo de amostragem (min);
- Q_a caudal de ar aspirado (m3 min-1).

A massa das partículas m, é calculada pela expressão:

$$m = m_f - m_i$$

Onde:

- m_f massa final do filtro (g);
- m_i massa inicial do filtro (g).

A concentração média das partículas em suspensão no ar ambiente, C, durante o período de amostragem, é obtida a partir da expressão:

$$C = \frac{m}{V} \times 10^6$$

Onde:

- C concentração em massa de partículas em suspensão (µg m^{-3});
- m massa de partículas depositadas no filtro (g);
- V volume de ar aspirado (m^3).

A título indicativo, refere-se a seguir a expressão para a correcção do caudal para as condições normais de pressão e temperatura:

$$Q_c = Q_a \left(\frac{P_a}{760} \right) \left(\frac{298}{273 + T_a} \right)$$

Onde:

- Q_c caudal de ar aspirado (m^3 min^{-1}), corrigido para as condições normais de pressão e temperatura;
- Q_a caudal de ar aspirado;
- T_a emperatura absoluta durante a calibração (ºC);
- P_a pressão barométrica durante a calibração (mm Hg).

6.12 Determinação de carbono orgânico / carbono elementar (CO / CE) em partículas

6.12.1 Introdução

É necessária uma informação mais completa sobre as propriedades físicas e químicas das partículas de modo a poder averiguar-se sobre a sua origem e determinar a sua interacção com a saúde, assim como o seu transporte, transformação e deposição.

A quantificação do carbono orgânico (CO) e do carbono elementar (CE) em partículas de aerossol é considerada de grande interesse, uma vez que podem constituir fracções significativas da massa dos aerossóis. A proporção entre o CE e o CO é muitas vezes utilizada como uma ferramenta válida para a elucidação da origem das massas de ar investigadas.

O método recomendado para a determinação do carbono elementar e carbono orgânico em partículas recolhidas em filtros de quartzo é o método termo/óptico o qual baseia-se na sucessiva volatilização/oxidação do carbono contido na amostra. Este método permite também fazer a determinação de carbonatos.

6.12.2 Campo de aplicação

Aplica-se na determinação dos níveis de carbono orgânico e carbono elementar em partículas recolhidas em filtros de fibra de quartzo.

6.12.3 Princípio

A amostra (filtro de quartzo) é colocada num forno de quartzo ("front oven") sendo submetida a um aumento de temperatura até 870 ºC, em 4 fases, numa atmosfera redutora de hélio. Desta forma ocorre a desadsorção térmica dos compostos orgânicos voláteis (COVs) que são arrastados pelo gás vector para um forno oxidante ("backoven") de dióxido de manganês (MnO_2), onde são transformados quantitativamente em dióxido de carbono (CO_2). O CO_2 é então dirigido, por acção do hélio, que funciona como gás de arraste, para fora do forno e misturado com hidrogénio. Esta mistura passa em seguida por um catalisador de níquel aquecido, onde é convertida quantitativamente em metano (CH_4), o qual é subsequentemente medido usando um detector de ionização de chama (FID). No caso de estarem carbonatos (CO_3^{2-}) presentes na amostra, estes são convertidos a CO_2, seguindo-se a continuação do processo anterior (Figura 6-10).

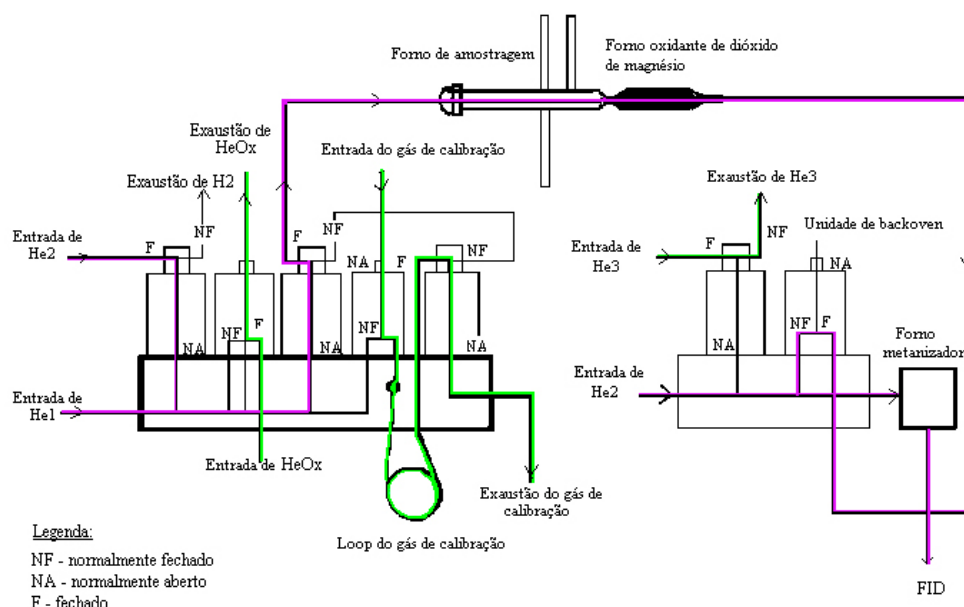



Figura 6-10

Esquema do princípio de funcionamento do analisador de CO/CE mostrando a primeira parte da análise (utilização de hélio como gás de arraste). Fonte: Sunset Laboratory Inc. OCEC Instruction Manual.

Para a determinação do CE (ou carbono negro, CN) o forno é, em seguida, arrefecido até cerca de 600 ºC, e o gás de arraste é substituído por uma mistura oxidante de hélio/oxigénio (He/O_2). Inicia-se, então, uma segunda rampa de temperaturas, em que todo o carbono elementar é oxidado no forno de dióxido de manganês (MnO_2). O carbono elementar é detectado da mesma maneira que o carbono orgânico.

Uma das características mais importantes deste método é a detecção óptica que permite a correcção do carbono negro. O carbono elementar encontra-se naturalmente presente em muitas destas amostras, proveniente de fontes de combustão como, por exemplo, a exaustão dos motores díesel. Adicionalmente a este carbono elementar na amostra, pode ser formado carbono elementar a partir de algum carbono orgânico que sofra pirólise durante a rampa de temperaturas inicial, o que pode começar a ocorrer a temperaturas de 300 ºC, dependendo dos componentes orgânicos existentes no filtro. Esta transformação de algum carbono orgânico em carbono elementar durante a análise, resulta numa subavaliação do carbono orgânico e numa sobrevalorização do carbono elementar original, se não for feita nenhuma correcção.

O método termo/óptico recomendado, utiliza a propriedade do CE absorver fortemente a luz, particularmente na região do vermelho e do infravermelho do espectro, para corrigir o erro induzido pela pirólise. Na prática, é incorporado um laser de He/Ne na câmara de amostragem de tal forma que o feixe do laser atravessa o filtro durante a sua permanência no forno, sendo registada a absorvância inicial da radiação. À medida que a rampa de temperaturas progride, a absorvância é monitorizada continuamente pelo sistema de aquisição de dados. Qualquer transformação de carbono orgânico em carbono elementar é traduzido num aumento da absorvância. Após a rampa inicial de temperaturas, quando o hélio é substituído pela mistura de He/O_2, todo o carbono elementar é oxidado, sendo a absorvância reduzida ao nível base. O ponto, na rampa de oxidação da segunda fase, na qual a absorvância do laser equivale à absorvância inicial constitui o "split point". Desta forma, assume-se que qualquer carbono elementar detectado antes deste ponto tenha sido formado piroliticamente através do carbono orgânico. Este carbono é então subtraído à área do carbono elementar observada durante a fase oxidante da análise e é assumido como carbono orgânico. A suposição primária para esta correcção é a de que o carbono elementar que existe nas partículas tem o mesmo coeficiente de absorção que o carbono elementar formado através da pirólise.

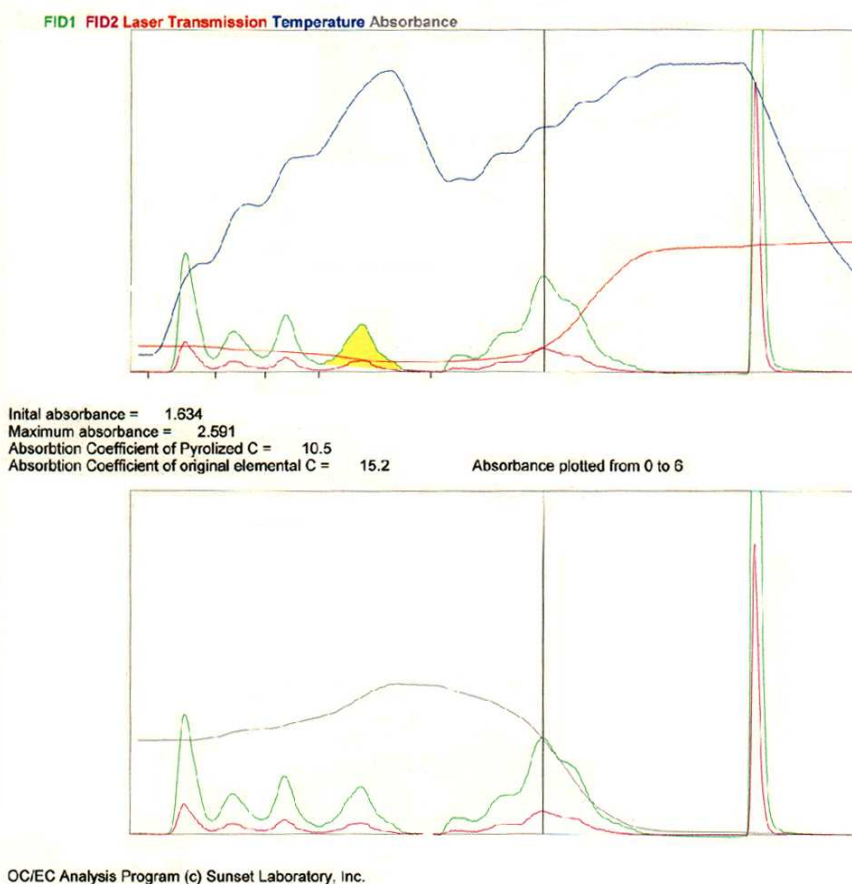



Figura 6-11

Relatório fornecido pelo analisador de CO/CE mostrando a primeira parte da análise (utilização de hélio como gás de arraste). Fonte: Sunset Laboratory Inc. OCEC Instrution Manual.

Outra característica do método é a utilização do FID como detector. Como já foi mencionado, o carbono é quantitativamente convertido a CO_2 à medida que atravessa o forno oxidante. Em teoria, poderia ser feita a medição e a detecção directamente a partir do CO_2, no entanto, os sistemas de detecção por infravermelhos mais comuns para CO_2, têm uma sensibilidade relativamente baixa e uma escala linear muito pequena. Por outro lado, o FID como detector, em geral e especificamente como detector de hidrocarbonetos, tem muito boa sensibilidade com uma escala linear muito ampla.

6.12.4 Equipamento

Para a determinação do carbono orgânico e do carbono negro foi utilizado um analisador térmico-óptico da Sunset Laboratory Inc. O sistema baseia-se na desadsorção térmica/oxidação dos compostos orgânicos em dióxido de carbono, seguido de uma conversão em metano através de um catalisador de níquel e posteriormente medidos através de um detector de ionização de chama.

6.12.4.1 Reagentes e acessórios

Deve ficar anotado na folha de registo dos resultados da análise, o fornecedor, grau/pureza e número de lote de todos os gases e reagentes utilizados.

Quadro 6-IX

Lista e descrição dos gases e reagentes a usar.

Gases e Reagentes	Utilização
Hélio (99,999%)	Gás de arraste
Hidrogénio (99,995%)	Gás para combustão do FID
Ar zero (com baixos teores de hidrocarbonetos)	Gás para combustão do FID
Mistura hélio/oxigénio (10% O_2, Hélio)	Gás de arraste oxidante do CE
Mistura hélio/metano (5% metano, Hélio)	Padrão interno
Sacarose (99,9%)	Padrão analítico
Carbonato de sódio (99,95%)	Padrão analítico
Ácido clorídrico (37%)	Eliminação de carbonatos
Água destilada, desionizada ou *Milli-Q* com baixos teores de hidrocarbonetos	Solvente

Quadro 6-X

Lista de material a usar durante o procedimento.

Acessórios	Utilização
Pinças	Manuseamento da amostra
Pinças (com pontas cobertas com silicone)	Manuseamento das peças em quartzo de fecho do forno de amostragem
Folha de alumínio	Preparação da área de trabalho
Filtros de quartzo limpos	Preparação da área de trabalho
Ferramenta de corte calibrada (1,5 e 1,0 cm^2)	Remoção de porção de filtro para subamostra
Seringa analítica de 10 mL	Calibração
Balões volumétricos de classe A	Preparação de padrão
Balança analítica	Preparação de padrão
Excicador de policarbonato	Teste aos carbonatos
Caixa de petri em vidro	Teste aos carbonatos

6.12.5 Procedimento analítico

O procedimento inclui a preparação das amostras, preparação dos padrões e o procedimento geral de análise utilizando o equipamento. As análises só podem ser efectuadas por pessoal com experiência em análises de rotina com o equipamento.

6.12.5.1 Procedimentos que antecedem a análise

Preparação da área de trabalho

A área de trabalho é a área perto do equipamento de medição de CO/CE e que deve ser mantida livre, sem pó, nem químicos. Deve estar coberta com folhas de alumínio limpas, fixas à bancada pelas extremidades. Estas folhas não necessitam ser substituídas diariamente, a não ser que a sua superfície esteja danificada. No início de cada sessão analítica, limpa-se a área de trabalho com um filtro de quartzo, novo, enrolado na ponta da pinça, ou com álcool.

Verificações pré-análise:

a) Verificar se as garrafas de gás têm suficiente pressão (volume);
b) Abrir a garrafa do gás de calibração e as garrafas de hélio, da mistura hélio/oxigénio e do hidrogénio;
c) Verificar a pressão interna do forno antes da análise (1-2 psi);
d) Garantir que a área de trabalho se encontra limpa.

Início de funcionamento do equipamento:

a) O analisador deve ser iniciado, cada dia, a partir do modo standby em que havia sido colocado no dia anterior;
b) Ajustar os caudais de gás dentro dos valores recomendados na tabela apresentada pelo software do computador;
c) Ajustar o caudal de H2 temporariamente acima de 100-120 mL/min e acender o FID;
d) Tornar a levar o fluxo de H2 para os níveis recomendados;
e) Colocar o equipamento fora do modo standby e esperar 20-30 min para que a temperatura dos fornos e do FID estabilizem antes de fazer correr qualquer amostra;
f) Fazer correr o programa *"Clean oven"*;
g) Uma vez o equipamento estabilizado, escolher o programa de temperaturas apropriado (geralmente o software tem pré-instalado vários programas padronizados). O programa de temperaturas utilizado pelo LRA é apresentado no Quadro 6-XI, o qual constitui uma pequena variação ao programa do método NIOSH 5040. O programa de temperaturas pode ser desenvolvido criando um ficheiro de parâmetros com o formato apropriado;
h) Verificar novamente os fluxos de gás na tabela apresentada pelo software do computador.

Quadro 6-XI

Programa de temperaturas utilizado pelo LRA.

Actividade	Gás de arraste	Tempo (s)	Temperatura (°C)
Purga do forno	He	10	Ambiente
1ª rampa	He	60	315
2ª rampa	He	60	475
3ª rampa	He	60	615
4ª rampa	He	90	870
Arrefecimento para CE	He	40	
Estabilização da temperatura	He	10	550
1ª rampa He / O_2	He / O_2	20	625
2ª rampa	He / O_2	20	700
3ª rampa	He / O_2	20	725
4ª rampa	He / O_2	20	800
5ª rampa	He / O_2	20	860
6ª rampa	He / O_2	120	940
Calibração por padrão interno	Gás de calibração + He / O_2	120	
Arrefecimento	He		

Passos imediatamente anteriores à análise:

1. Consultar o Quadro 6-V sobre os critérios de aceitação para o número requerido de brancos do equipamento, replicados e padrões para a amostra ou conjunto de amostras;
2. Retirar as amostras do local em que estavam armazenadas, no frio, e colocá-las na ordem desejada para serem analisadas, perto da área de trabalho;
3. No computador, preparar o ficheiro onde os resultados das análises irão ser armazenados. Registar o nome do ficheiro no livro de registos, para futura referência;
4. Antes de abrir o contentor das amostras, registar a amostra no livro de registos e introduzir o nome da amostra, número e outra informação pertinente no computador.

6.12.5.2 Análise

Análises de rotina

1. Abrir o contentor das amostras. Com uma pinça limpa, de aço inoxidável, agarrar o filtro perto da periferia e colocá-lo sobre a folha de alumínio pré-limpa na área de trabalho. É necessário ter cuidado para não perturbar o depósito no filtro;
2. Retirar uma sub-amostra de dimensão standard (1,5 cm^2) do filtro de quartzo da amostra;
3. Verificar se o forno de amostragem está à temperatura adequada para colocar a amostra (luz verde intermitente);
4. Abrir o forno de amostragem e utilizando a pinça com pontas revestidas com silicone retirar o *o'ring* com cuidado. Utilizando uma pinça comum, limpa, colocar a amostra sobre a peça em quartzo própria para o efeito (pá), que é então inserida no forno até tocar o termopar (o raio *laser* deve passar através da amostra);
5. Fechar o forno e verificar a pressão. Deve ler-se uma pressão de 1-2 psi. Se tal não acontecer, verificar se existem fugas;
6. Iniciar a análise pressionando o botão *"Start Analysis"* no monitor do computador. O programa terá início de imediato, armazenando os dados no ficheiro no qual a amostra tinha sido identificada;

7. Repetir sequencialmente para as amostras remanescentes. Deve ter-se a certeza de que se regista o nome de cada amostra à medida que as amostras são analisadas, para evitar confundir os dados obtidos;
8. Devem ser analisados brancos, replicados e padrões para o conjunto de amostras, de acordo com os critérios de aceitação do método (Quadro 6-V);
9. Para terminar, colocar o equipamento em *standby* e fechar os gases do forno, em sentido contrário aos ponteiros do relógio.

Análises diferentes das de rotina:

São necessárias análises diferentes das de rotina quando as amostras contêm elevados níveis de carbonatos e/ou elevados níveis de carbono elementar. Estas condições são facilmente reconhecíveis pelo analista e estas amostras devem receber especial atenção.

Se o analista suspeitar de elevados níveis de carbonatos baseado na aparência da amostra ou na sua origem, ou se quiser obter informação sobre o carbonato, uma estimativa do carbono carbonatado pode ser obtida como a seguir se indica.

Confirmação do pico de carbonato

A existência de carbonato na amostra revela-se, no espectro térmico, pela presença de um pico, relativamente estreito, situado na fase não-oxidativa, durante a quarta fase da rampa de temperaturas (870º). Para confirmação, deve ser analisada uma segunda amostra do mesmo filtro mas sujeita a tratamento ácido. Se o pico desaparecer, pode assumir-se que se trata de carbonato.

Tratamento do filtro com HCl

1. Numa hotte, colocar cerca de 5 mL de HCl concentrado, 37% em água (w/w), numa caixa Petri que por sua vez é colocada no fundo do excicador de policarbonato;
2. Colocar a amostra do filtro na plataforma do excicador e fechar a tampa;
3. Manter a amostra no excicador pelo menos durante uma hora, ao fim da qual se retira a plataforma do excicador. A exposição aos vapores do ácido irá decompor o carbonato, libertando CO_2;
4. Colocar a plataforma do excicador com a amostra na hotte durante mais uma hora, para permitir a libertação de qualquer vapor de HCl que tenha ficado retido;
5. Analisar a amostra e comparar os resultados com a análise inicial do mesmo filtro sem tratamento com HCl.

Deve ser analisada uma solução padrão de carbonato, exactamente da mesma forma que é feita a análise com o padrão externo de carbono, para se determinar o tempo de saída do pico de carbonato, a ser utilizado em subsequentes cálculos manuais de dados.

Concentrações elevadas de carbono elementar são facilmente reconhecidas porque as amostras apresentam-se negras. Nestes casos, quando a amostra é introduzida no forno, o feixe do *laser* é completamente absorvido, tornando-se imperceptível a correcção automática do *split point* do CO/CE. No caso de se estar em presença deste tipo de amostras deve-se analisar todo o conjunto, garantindo que pelo menos uma amostra do grupo tem uma concentração que permita que a absorvância do *laser* seja aceitável para a determinação do *split point* do CO/CE. Esta amostra apresenta-se normalmente mais clara que as outras do grupo. Este procedimento não é sempre válido mas poderá funcionar nalguns casos.

6.12.6 Calibrações

6.12.6.1 Calibração por padrão externo

O equipamento deve ser calibrado durante a instalação inicial através de uma calibração de padrão externo multiponto. Esta calibração é usada exclusivamente para calibrar a quantidade de carbono do padrão interno gasoso que é introduzida no *loop*. A massa do padrão de carbono está dependente do volume do loop (nominalmente 1 mL) e da concentração em metano da garrafa do padrão metano/hélio. Uma vez que o *loop* é calibrado, elabora-se um ficheiro de parâmetros onde conste: a área da sub-amostra do filtro; a constante de calibração, que corresponde à quantidade de carbono, em microgramas, existente no loop, específica para aquela garrafa de mistura gasosa padrão de hélio/metano; e o tempo de percurso, ou seja, o tempo requerido para o metano gerado por uma amostra, chegar ao FID. Estes parâmetros mantêm-se, geralmente, estáveis durante muitos meses. O padrão externo deve ser analisado de acordo com as exigências e os resultados monitorizados em cartas de controlo (ver Quadro 4-V).

Preparação da solução *stock* de padrão de carbono

1. Pesar 10,00 ± 0,01 g de sacarose numa balança analítica e transferir quantitativamente para um balão de 1 litro de capacidade;
2. Dissolver e diluir em água *Milli-Q* até perfazer 1 litro;
3. Registar a concentração (4,207 µg C/µl) e a data em que foi preparada. Renovar a solução a cada 6 meses;
4. Retirar cerca de 20 mL da solução padrão e colocar num *vial* de vidro limpo (com tampa de *teflon*), mantendo a restante solução no frigorífico;
5. Preparar um padrão a partir de diluições de 1 para 10 num balão volumétrico com água *Milli-Q*. Esta solução contém 4,207 µg C/µl e é usada para a mais baixa concentração da calibração multi-ponto. Registar a concentração e a data e renovar a solução a cada seis meses.

Procedimentos para calibração com padrão externo

1. Retirar três sub-amostras de dimensão padrão (1,5 cm^2) de um filtro de quartzo limpo;
2. Colocar as sub-amostras no forno de amostragem, fazendo correr o ciclo *"Clean oven"* para limpar completamente as sub-amostras;
3. Fixar as sub-amostras verticalmente, atravessando-as num *pin* de metal preso a uma caixa de cartão, de forma a não tocarem nesta, nem na bancada;
4. Usando a seringa de precisão, medir um volume de amostra de 2-30 µl da solução padrão de carbono (sacarose) e aplicar cuidadosamente a solução perto do topo da sub-amostra que se encontra suspensa. Registar o volume exacto da aliquota;
5. Uma calibração multi-ponto típica para filtros usados para ar ambiente deve incluir:
   - uma amostra de 10 µl do padrão de trabalho de "baixa concentração" com 2,805 µg carbono/cm^2
   - uma amostra de 10 µl da solução *stock* padrão com 28,05 µg carbono/cm^2
   - uma amostra de 30 µl da solução *stock* padrão com 84,14 µg carbono/cm^2;
6. Deixar o filtro secar durante 30 min antes de analisar;
7. Se são esperadas amostras com concentrações elevadas, pode ser preparada uma solução analítica padrão com uma concentração que seja o triplo da concentração da solução *stock* padrão, de modo a abranger a gama linear das análises a serem efectuadas pelo equipamento;
8. Seguir os passos para a análise de uma amostra de rotina;
9. O teor de carbono medido não deverá exceder ± 5% do valor da concentração calculada.

6.12.6.2 Calibração por padrão interno

O padrão interno é uma mistura gasosa de metano / hélio. A calibração por padrão interno consiste numa injecção de gás padrão no loop, que é accionada por indicação do utilizador numa janela do *software*. Os resultados analíticos são normalizados em relação à resposta do padrão de metano, de forma a ajustar pequenas variações nos caudais que possam ocorrer durante o dia.

6.12.7 Quantificação

Depois de um conjunto de amostras analisadas, é usado o programa de cálculo do equipamento para avaliação dos resultados. Em geral, aplicam-se os seguintes parâmetros do *software* para todos os cálculos:

a) A resposta total de carbono é baseada numa calibração externa multiponto;
b) O padrão interno de metano, para todas as garrafas de padrão, é calibrado contra a calibração externa multiponto;
c) É feita uma corrida de padrão interno no fim de cada amostra. Esta quantidade conhecida de carbono (a 760 torr e 298 K, uma mistura de 5,00 % de metano em hélio contém 24,54 µg de carbono por mL de gás) é usada para normalizar o factor de resposta para cada amostra. Este procedimento serve essencialmente para que não se sinta o efeito das pequenas variações no caudal do gás (e consequentemente na sensibilidade) durante o decurso de uma sessão de análise;
d) O *software* determina uma linha de base inicial para o FID anteriormente à desadsorção. Para determinar o carbono, a área em cada ponto ao longo da curva do espectro térmico diminuída da linha de base, é multiplicada pelo factor de resposta dado pela calibração. Estes valores são todos somados de forma a obter-se o carbono total;
e) O *split point* automático é calculado na altura em que a absorvância do laser na fase oxidativa da análise do CE iguala a absorvância inicial, medida quando a amostra foi inicialmente inserida no forno. O carbono observado antes do *split point* é considerado carbono orgânico, enquanto o carbono observado depois do *split point* é considerado carbono elementar.

À parte estes parâmetros, o analista possui várias opções para cálculo dos resultados de um conjunto de ensaios que devem ser executadas com precaução e baseadas na sua experiência.

6.12.8 Procedimentos de Garantia de Qualidade / Controlo de Qualidade

A solução *stock* de carbono (solução de sacarose) serve como padrão de Controlo e Garantia da Qualidade e deve ser substituída a cada seis meses.

Quadro 6-XII
Critérios de aceitação.

Parâmetro	**Número**	**Limite**
Branco do	2 por dia	Valor ± 0,2 µg C
Padrão interno	1 por amostra	Calculado ± 5%
Replicados de amostra	1 por cada 6 amostras	Valor ± 10%
Padrão externo	1 por cada 20	Calculado ± 5%
Padrão externo	1 por cada 100	Calculado ± 5%
Brancos de filtros	2 por 100	Valor ± 0,2 µg

Medidas a tomar quando os valores obtidos não estão de acordo com os limites:

a) Padrão externo fora do intervalo:
   Preparar e tornar a analisar dois padrões. Se os padrões continuarem fora do intervalo:
   1. Verificar caudais dos gases;
   2. Verificar se existem fugas;
   3. Verificar o sistema de temperaturas;
   4. Preparar nova solução *stock* e voltar a analisar;
   5. Realizar uma calibração multiponto e corrigir o ficheiro de parâmetros de calibração.

b) Brancos do sistema demasiado elevados
   1. Verificar se existem fugas;
   2. Verificar a pressão do sistema;
   3. Verificar ar e hidrogénio para o *FID*.

c) Padrão interno fora do intervalo
   1. Verificar os caudais do ar e do hidrogénio;
   2. Verificar a pressão do sistema;
   3. Verificar se existem fugas.

6.12.8.1 Manutenção do analisador de CO/CE, inspecção e teste

Inspecções de rotina

- Verificação da pressão das garrafas - substituir se necessário. Deve garantir-se que a encomenda dos gases é feita com a necessária antecedência.
- Observação da pressão no forno -se estiver fora do intervalo normal verificar se há fugas (1,0 - 1,7 psi).
- Observação das temperaturas em *standby* no forno de MnO_2 e no forno metanizador antes de iniciar a análise (870ºC e 500ºC, respectivamente). Se estiverem fora do intervalo esperado, é necessário determinar a causa e dar início à reparação. Verificar também se a temperatura do *frontoven* segue o programa durante a análise da amostra.
- Verificação dos caudais dos gases (no monitor do computador). Se estiverem fora do intervalo esperado, verificar se há fugas no sistema. Reparar ou ajustar como necessário.
- Verificação da transmitância do *laser* que é geralmente de 15000 - 20000, dependendo da espessura da amostra. Após movimentação do *laser*, este poderá ter de ser realinhado. Também se deve verificar se há pó ou outros materiais que possam estar a cobrir a lente do laser.
- Verificação do sinal do FID. A verificação do sinal ou leitura numérica é feita quando o ciclo se inicia. A altura típica do pico de calibração é de 25000 - 30000. Um valor de *FID* de 32767 representa um valor fora de escala.

Testes a efectuar

a) Sempre que se utilizar o equipamento
   1. Verificação do branco do equipamento - se for superior a 0,2 $\mu g/cm^2$ de carbono, verificar se há fugas, contaminação dos gases ou falhas do *hardware*;
   2. Fazer correr a calibração pelo metano - determinar se se encontra 90% dentro da média semanal. Se estiver fora deste valor, verificar se há fugas ou problemas com o *FID*. Se tudo o resto estiver a operar satisfatoriamente e houver uma tendência para uma diminuição da resposta durante um período de duas semanas, pode ser necessário a substituição do forno metanizador.

b) Bi-semanalmente
   1. Efectuar uma calibração multi-ponto.

c) Semi-anual
   1. Re-calibração dos sensores de medição de caudais, utilizando uma fonte de calibração rastreável a um calibrador do *NIST*.

6.13 Determinação de Arsénio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), e Niquel (Ni) em partículas atmosféricas

Para a análise dos filtros digeridos usa-se o método na secção 6.3. Em anexo é apresentado o procedimento de digestão dos filtros (Anexo III).

O procedimento aplicado na análise de Pb, Cd, As e Ni deve seguir a norma: **EN 14902:2005/AC.**

6.14 Determinação de Cálcio (Ca), Ferro (Fe), Mágnésio (Mg), Potássio (K) e Sódio (Na) em partículas atmosféricas

Para a análise dos filtros digeridos usa-se o método na secção 6.4. Em anexo é apresentado o procedimento de digestão dos filtros (Anexo III).

6.15 Determinação de azoto amoniacal em partículas atmosféricas

6.15.1 Princípio

A amostra é diluida com uma solução tampão para complexar os catiões. Após o que é adicionado salicilato de sódio, um catalisador e um composto cloroactivo (dicloroiso-cianurato) para formar um complexo corado com o ião amónio, de cor verde. A absorvância é medida a 660 nm e está relacionada com a concentração em amónia.

Gama de aplicação
Este método é aplicável na gama de 80 a 800 mg/L em amónia, podendo ser estendida por diluição prévia da amostra. Os limites de detecção e de quantificação são respectivamente 0,02 e 0,08 mg/L NH_4^+.

Interferências
Tendo um dialisador, as amostras podem ser analisadas sem pré-tratamento. Caso este não exista as amostras turvas devem ser previamente filtradas.

Amostras coradas podem originar resultados mais elevados sendo por isso aconselhável um ensaio em branco. Efectuar o ensaio em branco substituindo o diacloroisocianurato por água.

6.15.2 Equipamento

- Analisador de fluxo segmentado SKALAR, modelo SAN PLUS SYSTEM, com fotómetro de matriz.
- Bomba de vácuo.

6.15.3 Material e acessórios

- Tubos de ensaio 10 x 15 mm, em plástico.
- Balões volumétricos.
- Pipetas volumétricas.
- Micropipetas.
- Membranas filtrantes Gelman Supor 0,45 µm ou equivalente.

6.15.4 Reagentes

Todas as soluções devem ser preparadas com água destilada ou de qualidade adequada.

Água
Água destilada 1000 mL
Brij 35 (30%) 3 mL
Diluir o Brij 35 em 1000 mL de água destilada e homogeneizar.

Solução tampão
Tartarato de sódio e potássio ($C_4H_4O_6KNa.4H_2O$) 33 g
Citrato de sódio ($C_6H_5O_7Na_3.2H_2O$) .... 24 g
Água destilada .... 1000 mL
Brij 35 (30%) .... 3 mL

Dissolver o tartarato de sódio e potássio em cerca de 800 mL de água destilada. Adicionar o citrato de sódio e dissolver. Completar o volume a 1000 mL, juntar o Brij 35 e homogeneizar.

Nota: Antes de preencher o volume verificar o pH e corrigir a 5,2 ± 0,1 caso seja necessário com solução de ácido clorídrico a 1:1.

Solução de salicato de sódio
Hidróxido de sódio (NaOH) 25 g
Salicilato de sódio ($C_7H_5NaO_3$) 80 g
Água destilada 1000 mL

Dissolver o hidróxido de sódio em cerca de 50 mL de água destilada. Adicionar o salicilato de sódio. Completar o volume a 1000 mL e homogeneizar.

Nota: Guardar em frasco escuro. A SOLUÇÃO É ESTÁVEL POR UMA SEMANA.

Solução nitroprussiato de sódio
Nitroprussiato de sódio $Na_2[Fe\ (CN)_5NO].2H_2O$ 1 g
Água destilada ....1000 mL
Dissolver o nitroprussiato de sódio em cerca de 800 mL de água destilada. Completar o volume a 1000 mL e homogeneizar.

Nota: Guardar em frasco escuro. A solução é estável por uma sermana.

Solução de dicloroisocianurato de sódio
Dicloroicianurato de sódio $C_3N_3O_3Cl_2Na.2H_2O$…2 g
Água destilada ....1000 mL
Dissolver o dicloroisocianurato de sódio em cerca de 800 mL de água destilada. Completar o volume a 1000 mL e homogeneizar.

Nota: A solução é estável por uma semana.

Soluções padrão:
Solução mãe de 1000 mg/L em amónia
Cloreto de amónia (NH_4Cl)…2,9654 g
Água destilada ....1000 mL
Dissolver o cloreto de amónia em cerca de 800 mL de água destilada. Completar o volume e homogeneizar.

Solução padrão de 1000mg/L em amónia
Diluir 10,0 mL de solução anterior a 100,0 mL com água destilada.

6.15.5 Procedimento analítico

Conservação da amostra
A amostra deve ser refrigerada até ser analisada. Na impossibilidade de efectuar a análise dentro do prazo (48h), deve-se congelar a amostra.

Tratamento da amostra
Amostras com turvação devem ser filtradas ou centrifugadas antes da análise. Os iões solúveis são extraidos do filtro, com aproximadamente 60 mL de água ultrapura aquecida a cerca de 80 ºC.Filtrar por membrana préviamente lavada com água à mesma temperatura.Diluir para balão volumétrico de 100 mL.Completar o volume quando a amostra estiver à temperatura ambiente.

Procedimento analítico
Deve-se proceder de acordo com o procedimento operativo do equipamento, assim como os manuais de instruções.

6.15.6 Determinação do amoníacio

A proporção das duas formas de azoto amoniacal, isto é, amónia livre (amoníaco) e ião amónio depende do valor de pH de acordo com a constante de equilibrio da equação:

$$[NH_3] = \left(\frac{[NH_4^+]\times 10^{(pH-14)}}{1{,}77\times 10^{-5}+10^{(pH-14)}}\right)$$

Em que:
$[NH_3]$ **-** concentração de amoníaco expressa em moles
$[NH_4^+]$ - concentração de amonia expressa em moles
1,77x 10^{-5} – Constante de equilíbrio NH_4^+/ NH_3 partindo do princípio que as espécies estão em equilíbrio ao pH da amostra.

6.15.7 Observações

1. Para descontaminar o sistema lavar, com solução a 10% em hipoclorito, semanalmente durante 30 minutos.
2. Retirar o gás dos reagentes.
3. Se os reagentes apresentarem alguma turvação, filtrar.
4. É recomendável tapar os tubos de ensaio.
5. Lavar os tubos com NaOH, 1 N uma vez, com HCl, 1N uma vez, três vezes com água destilada e três vezes com a amostra.
6. Após 6 meses pode reduzir a quantidade de Brij 35 para 1 mL/L.

6.15.8 Controlo de qualidade

Por cada série de 20 amostras é efectuado um duplicado, um branco, um padrão de controlo e um ensaio de recuperação.

- O duplicado é aceite desde que a diferença em percentagem seja inferior a 10%.
- O branco é aceite desde que seja inferior ao limite de detecção, salvo quando esteja colocado numa posição imediatamente a seguir a uma amostra tão saturada que o contamine.
- O padrão de controlo é aceite desde que a diferença entre o valor obtido e o valor esperado não seja superior a 10%.
- O ensaio de recuperação é aceite desde que se encontre entre os 80 a 120%.

Antes de o operador efectuar os cálculos acima descritos deverá observar os picos evitando assim a aceitação incorrecta dos resultados. Entre cada par Drift/Wash existe uma série de amostras, a qual poderá ser aceite ou recusada, independetemente das outras séries da mesma corrida. Caso não se verifiquem as condições descritas será efectuada a repetição da(s) série(s) recusada(s).

Curva de Calibração
Curva de calibração diária. São aceites curvas de calibração com $r \geq 0,9950$.

Limite de Detecção
É calculado somando a média dos brancos ao desvio padrão dos brancos multiplicado por 3.

Limite de Quantificação
É calculado somando a média dos brancos ao desvio padrão dos brancos multiplicado por 10. A confirmação do Limite de Quantificação é feita preparando um padrão com a concentração teórica do respectivo limite e é aceite caso a percentagem de diferença seja ≤ a 15%. Caso contrário, são preparados padrões com concentrações superiores até que a condição se verifique.

6.16 Determinação de cloretos e sulfatos em partículas atmosféricas

6.16.1 Princípio

Análise de cloretos e sulfatos em partículas atmosféricas por electroforese capilar.

A electroforese capilar é uma técnica de separação em que os compostos injectados num dos extremos do capilar separar-se-ão segundo a sua mobilidade por acção dum campo eléctrico. Para a separação de aniões trabalha-se com uma fonte de alimentação negativa o que situa o cátodo do sistema no extremo da injecção e o ânodo no extremo da detecção.

Este método é aplicável na gama de 0,60 a 50 mg/L (Cl, SO_4^{2-}), podendo ser estendido por diluição prévia da amostra. O limite de quantificação é de 0,60 mg/L (Cl, SO_4^{2-}).

6.16.2 Equipamento

- Analisador Capilar de iões.
- Conjunto de filtração por vácuo
- Balança

6.16.3 Material e acessórios

- Balões volumétricos.
- Pipetas volumétricas.
- Micropipetas
- Seringa.
- Filtros Acrodisc de 0,45 µm.
- Membranas filtrantes Gelman Supor 0,45 µm ou equivalente
- Material corrente de laboratório

6.16.4 Reagentes

As soluções devem ser preparadas com água ultra pura.

- Solução electrolítica de cromato para separação de aniões (comercial)
- Solução de hodróxido de sódio 0,1N
- Solução mãe 1000 mg/L (Cl, SO_4^{2-})

A solução padrão mista utilizada para preparação das curvas de calibração é comprada preparada.

Para os padrões de controlo preparam-se em laboratório 3 soluções independentes cada uma contendo apenas um ião e só são misturadas quando se preparam os padrões de controlo mistos.

- Solução 1000 mg SO_4^{2-}/L

Pesar 1,479 g de Na_2SO_4 previamente seco diluir em água ultra pura e aferir a 1000 mL.

- Solução 1000 mg Cl /L

Pesar 1,648 g de NaCl previamente seco diluir em água ultra pura e aferir a 1000 mL.

De qualquer modo pode sempre ser usada uma ou outra hipótese desde que se tenha em atenção que devem ser utilizadas soluções de origens diferentes para a calibração e para os padrões de controlo.

- Curva de calibração

Preparar padrões de calibração com a gama de trabalho pretendida, a partir da Solução mãe 1000 mg/L (Cl, SO_4^{2-}), para balões volumétricos de 100mL.

6.16.5 Procedimento analítico

Conservar as amostras refrigeradas em por um prazo máximo de 28 dias.

Tratamento da amostra

As amostras com turvação devem ser filtradas por filtros Acrodisc antes da análise. Os iões solúveis são extraidos do filtro, com aproximadamente 60 mL de água ultrapura aquecida a cerca de 80 ºC.Filtrar por membrana préviamente lavada com água à mesma temperatura.Diluir para balão volumétrico de 100 mL.Completar o volume quando a amostra estiver à temperatura ambiente.Guardar em recipiente de plástico.

Procedimento analítico

Deve-se proceder de acordo com o procedimento operativo do equipamento, assim como os manuais de instruções.

6.16.6 Controlo de qualidade

No início de cada dia de trabalho faz-se correr um branco que é aceite se não tiver sinais dos iões a analisar. A periodicidade da curva de calibração é mensal e é validada previamente com dois padrões de controlo, o 1º e o último da curva de calibração.

- O 1º padrão de controlo é aceite desde que a diferença entre o valor obtido e o valor esperado seja ≤15% e é considerado o Limite de Quantificação.
- O 2º padrão de controlo, é aceite desde que a diferença entre o valor obtido e o valor esperado seja ≤ 5%.
- Por cada série de 20 amostras é efectuado um duplicado, um padrão de controlo e um ensaio de recuperação (desde que o volume de amostra seja suficiente).
- O duplicado é aceite desde que a diferença em percentagem seja ≤ 5%.

O padrão de controlo é aceite desde que a diferença entre o valor obtido e o valor esperado seja ≤5%.O ensaio de recuperação é aceite entre 85 a 115%.

Caso não se verifiquem as condições descritas, ou se for substítuida alguma peça no equipamento, será efectuada nova curva de calibração. São aceites curvas de calibração com r ≥ 0,9990.

Antes de o operador efectuar os cálculos acima descritos deverá observar os picos, evitando assim a aceitação/rejeição incorrecta dos resultados.

6.17 Determinação de nitratos em partículas atmosféricas

6.17.1 Princípio

A amostra é diluida em tampão de cloreto de amónio e bombada através da coluna de cádmio, na qual se dá a redução do ião nitrato a ião nitrito. O nitrito produzido é então determinado por diazotação com sulfanilamida e N-(1-naftil)-etilenodiamida dihidratada formando um composto corado. A absorvância é medida a 540 nm e está relacionada com a concentração em ião nitrato.

Gama de aplicação
Este método é aplicável nas gamas de 1,0 a 12 mg/L em nitratos, podendo ser estendida por diluição prévia da amostra.
Os limites de detecção e quantificação são respectivamente 0,360 e 1,0mg/L NO_3.

Interferências
Ferro, cobre e outros metais presentes na amostra originam leituras negativas para valores de nitratos. Adicionar 1 g da EDTA-Na_2 à solução.

6.17.2 Equipamento

- Analisador de fluxo segmentado SKALAR, modelo SAN PLUS SYSTEM, com fotómetro de matriz
- Bomba de vácuo

6.17.3 Material e acessórios

- Tubos de ensaio 100 x 15 mm, em plástico
- Balões volumétricos
- Pipetas volumétricas
- Micropipetas
- Membranas filtrantes Gelman Supor 0,45 μm ou equivalente.

6.17.4 Reagentes

Todas as soluções devem ser preparadas com água destilada ou de qualidade adequada.

6.17.4.1 SOLUÇÕES PADRÃO

Solução padrão mãe de 1000mg/L em nitratos
Nitrato de sódio 1,3708 g
Água destilada 1000 mL

Diluir o nitrato de sódio em aproximadamente 800 mL de água destilada e completar o volume e homogenizar.

Preparação da curva de calibração

Preparar as soluções padrão de trabalho do seguinte modo:

12 mg/L em NO_3: diluir 1,2 mL da solução 4.1 a 100 mL com água destilada
10 mg/L em NO_3: diluir 1,0 mL da solução 4.1 a 100 mL com água destilada
8,0 mg/L em NO_3: diluir 0,8 mL da solução 4.1 a 100 mL com água destilada
6,0 mg/L em NO_3: diluir 0,6 mL da solução 4.1 a 100 mL com água destilada
4,0 mg/L em NO_3: diluir 0,4 mL da solução 4.1 a 100 mL com água destilada
2,0 mg/L em NO_3: diluir 0,2 mL da solução 4.1 a 100 mL com água destilada
1,0 mg/L em NO_3: diluir 0,1 mL da solução 4.1 a 100 mL com água destilada

6.17.5 Procedimento analítico

6.17.5.1 Conservação da amostra

As amostras pares a análise de nitratos devem ser refrigeradas e analisadas num prazo de 48h. na impossibilidade de efectuar a análise dentro do prazo deve-se congelar a amostra.

6.17.5.2 Tratamento das amostras

Amostras de água podem ser analisadas sem pré-tratamento utilizando um dialisador. Uma amostra com turvação interfere com o método. Filtrar antes de analisar. Amostra com coloração que absorva na mesma gama fotométrica usada para análise também interferirá, proceder à descoloração utilizando, p. ex. carvão activado.

Os iões solúveis são extraidos do filtro, com aproximadamente 60 mL de água ultrapura aquecida a cerca de 80ºC. Filtrar por membrana préviamente lavada com água à mesma temperatura.Diluir para balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume quando a amostra estiver à temperatura ambiente.

6.17.5.3 Procedimento analítico

Consultar o procedimento operativo do equipamento, assim como os manuais de instruções.

6.17.5.4 Procedimento de activação da coluna de cádmio

Solução de ácido clorídrico, 4N

Ácido clorídrico (32%)…400 mL
Água destilada ....600 mL

Diluir cuidadosamente o ácido clorídrico em 600 mL de água destilada. Homogenizar bem.

Solução e sulfato de cobre

Sulfato de cobre ($Cu\ SO_4 . 5H_2O$)..20 g
Água destilada ....1000 mL

Dissolver o sulfato de cobre em ± 800 mL de água destilada. Completar o volume e homogenizar.

Cádmio
Cádmio (grânulos, 0,3 – 1,0 mm) : 2,5 g

Preparação da coluna de cádmio
Os grânulos de cádmio são misturados com ± 30 mL de ácido clorídrico. Mexer com uma vareta durante cerca de 1 minuto. Rejeitar o ácido e lavar os grânulos de cádmio até este ser completamente eliminado. Adicionar ± 50 mL de solução de sulfato de cobre e mexer com uma vareta durante ± 5 minutos. Lavar a sujidade entre os grânulos. Secar os grânulos de cádmio com papel de filtro. Encher até ± 5 mm, com ajuda de um funil, a coluna de cádmio, fazendo vibrar ambos os lados da coluna, de modo a que o empacotamento seja uniforme. Colocar uma pequena porção de tubo de polietileno cortado na extremidade inferior em bisel, na coluna para evitar a saída dos grânulos de cádmio. Encher a coluna solução tampão com a ajuda de uma seringa, sem deixar bolhas de ar. Colocar a coluna no sistema.

Nota: Evitar a entrada de ar na coluna. Os grânulos de cádmio activado podem ser guardados secos, num recipiente hermeticamente fechado.

6.17.6 Observações

1. Retirar a coluna de cádmio antes de qualquer descontaminação.
2. Descontaminar o sistema lavando com sol. a 1% em hipoclorito, semanalmente durante 30 minutos.
3. Retirar o gás dos reagentes.
4. Evitar turbidez nos reagentes, filtrar se necessário.
5. Após 6 meses a quantidade de BRIJ35 pode ser reduzida para 1 mL/L.

6.17.7 Controlo de qualidade

Por cada série de 20 amostras é efectuado um duplicado, um branco, um padrão de controlo e um ensaio de recuperação.

- O duplicado é aceite desde que a diferença em percentagem seja ≤ a 5%.
- O branco é aceite desde que seja ≤ ao limite de detecção, salvo quando esteja colocado numa posição imediatamente a seguir a uma amostra tão saturada que o contamine.
- O padrão de controlo é aceite desde que a diferença entre o valor obtido e o valor esperado não seja superior a 10%.
- O ensaio de recuperação é aceite desde que se encontre entre os 80 a 120%.

Antes de o operador efectuar os cálculos deverá observar os picos, evitando assim a aceitação incorrecta dos resultados. Entre cada par Drift/Wash existe uma série de amostras, a qual poderá ser aceite ou recusada, independetemente das outras séries da mesma corrida. Caso não se verifiquem as condições descritas será efectuada a repetição da(s) série(s) recusada(s).

Curva de Calibração
Curva de calibração diária. São aceites curvas de calibração com r ≥ 0,9990.

Limite de Detecção
É calculado somando a média dos brancos ao desvio padrão dos brancos multiplicado por 3.

Limite de Quantificação

É calculado somando a média dos brancos ao desvio padrão dos brancos multiplicado por 10.

A confirmação do Limite de Quantificação é feita preparando um padrão com a concentração teórica do respectivo limite e é aceite caso a percentagem de diferença seja ≤ a 15%. Caso contrário, são preparados padrões com concentrações superiores até que a condição se verifique.

6.18 Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) em partículas atmosféricas

Para a análise dos filtros aplica-se o método descrito na secção 6.5.

O procedimento aplicado na análise do benzo[a]pireno deve seguir a norma: **EN 15549**.

6.19 Determinação de Dióxido de Enxofre, na forma de iões sulfato em filtros e favos impregnados

Após a extracção dos filtros e favos (secção 5.13) o extracto pode ser é analisado por diferentes métodos.

Um dos possíveis métodos é descrito na secção 6.16.

6.20 Determinação de amoníaco em filtros e favos impregnados

6.20.1 Introdução

O amoníaco recolhido nos filtros impregnados, posicionados após um filtro de aerossóis, geralmente não vai reflectir as verdadeiras concentrações atmosféricas devido aos processos físicos e reacções químicas que ocorrem no filtro, principalmente devido ao ácido sulfúrico. Somando os iões presentes no filtro de aerossóis e o filtro impregnado, pode-se determinar a soma do amoníaco com o ião amónia. A sua determinação separada dos dois componentes pode ser obtida através do uso de favos.

Após a extracção dos filtros e favos (secção 5.13) o extracto pode ser é analisado por diferentes métodos.

Um dos possíveis métodos é descrito na secção 6.15.

7 Garantia da Qualidade

A implementação do sistema de Garantia da Qualidade nas redes de monitorização da Qualidade do Ar inclui as seguintes regras fundamentais:

- a indicação de um Gestor Nacional para a Garantia da Qualidade do Ar, GNGQAr, e de um Gestor da Qualidade, GQ, em cada uma das entidades participantes nas redes (APA, DRA, CCDR, empresas públicas e privadas). O GQ é o coordenador da rede local sendo o responsável pela implementação do respectivo sistema da garantia da qualidade;
- o desenvolvimento de procedimentos operativos padrão baseados nas recomendações deste manual;
- a realização de exercícios de intercomparação entre equipamentos no local de medição, de modo a poder determinar-se a sua precisão e quantificar possíveis desvios entre eles;
- manter e garantir a representatividade dos locais de medição.

É igualmente importante promover a troca de experiências e de informação entre as diferentes entidades envolvidas nesta área, com o objectivo de harmonizar e coordenar os esforços de forma a que não ocorra uma duplicação de actividades.

As recomendações aqui descritas serão implementadas, de uma forma gradual, pelos GQ.

As orientações para o trabalho a ser desenvolvido no âmbito da Garantia da Qualidade são descritas nos parágrafos seguintes.

7.1 Funções do Gestor Nacional para a Garantia da Qualidade do Ar

O GNGQAr tem a responsabilidade de implementar e supervisionar o sistema da Garantia da Qualidade das redes de monitorização da Qualidade do Ar.

As suas funções visam assim:

- coordenar a actualização e a distribuição do Manual de Métodos e de Procedimentos Operativos das Redes de Monitorização da Qualidade do Ar o qual deverá ser desenvolvido pelo LRA-QAR;
- verificar se a utilização de outros métodos para além dos recomendados pelo LRA-QAR são pelo menos tão reprodutíveis e exactos como estes e se possuem limites de detecção adequados às exigências mínimas de medição;
- cooperar com o LRA-QAR em exercícios de intercomparação com diferentes equipamentos e equipamentos de referência, de modo a poder determinar-se a sua reprodutibilidade e quantificar as possíveis diferenças entre os equipamentos de medição;
- promover e assegurar a realização de auditorias em cooperação com o LRA-QAR.

O GNGQAr deverá ter acesso ao mais alto nível de gestão do LRA, onde são tomadas as decisões sobre a política de medições e de recursos.

7.2 Objectivos de qualidade dos dados nas redes de monitorização da qualidade do ar segundo a Directiva 2008/50/CE

Na Directiva 2008/50/CE de 21 de Maio e na Directiva 2004/107/CE de 15 de Dezembro, estão definidos os objectivos de qualidade dos dados, relativos à precisão e exactidão dos métodos de avaliação, ao período mínimo de amostragem e à recolha de dados de medição. Os números apresentados encontram-se transcritos nos seguintes quadros:

Quadro 7-I:
Objectivos de qualidade dos dados relativos à precisão e exactidão dos métodos de avaliação, ao período mínimo de amostragem e à recolha de dados de medição para os poluentes dióxido de enxofre, dióxido de azoto, óxidos de azoto, monóxido de carbono, partículas em suspensão e chumbo no ar ambiente.

	Dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, monóxido de carbono	**Partículas em suspensão (PM_{10}/$PM_{2,5}$) e chumbo**
Medição fixa		
- Exactidão	15%	25%
- Taxa mínima de recolha de	90%	90%
Medição indicativa		
- Exactidão	25%	50%
- Taxa mínima de recolha de	90%	90%
- Período mínimo de amostragem	14% (uma medição por semana de modo aleatório, distribuída uniformemente ao longo do ano, ou em oito semanas, distribuídas equitativamente ao longo do ano)	14% (uma medição por semana de modo aleatório, distribuída uniformemente ao longo do ano, ou em oito semanas, distribuídas equitativamente ao longo do ano)
Modelização		
- Exactidão:		
• Médias horárias	50%	—
• Médias por períodos de 8 horas	50%	—
• Médias diárias	50%	Ainda não definidas
• Médias anuais	30%	50%
Estimativa dos Objectivos		
- Exactidão	75%	100%

Quadro 7-II

Objectivos de qualidade dos dados relativos à precisão e exactidão dos métodos de avaliação, ao período mínimo de amostragem e à recolha de dados de medição para os poluentes benzeno, Ozono e NO/NO_2 conexos.

	Benzeno	**Ozono e NO/NO_2 conexos**
Medição fixa [(1)]		
- Incerteza	25%	15%
- Taxa mínima de recolha de dados	90%	90% no Verão 75% no Verão
- Período mínimo de amostragem:		
•Meio urbano e em locais de tráfego	35% (distribuído ao longo do ano para ser representativo de várias condições meteorológicas e de tráfego)	—
•Locais industriais	90%	—
Medição indicativa		
- Incerteza	30%	30%
- Taxa mínima de recolha de dados	90%	90%
- Período mínimo de amostragem	14% (uma medição aleatória diária por semana, distribuída equitativamente ao longo do ano, ou em oito semanas, distribuídas uniformemente ao longo do ano)	>10% no Verão
Modelização		
- Incerteza:		
Por hora	—	50%
·Médias de 8 horas	—	50%
Médias diárias	—	—
·Médias anuais	50%	—
Estimativa dos Objectivos		
- Incerteza	100%	75%

(1) No caso do Benzeno poder-se-ão efectuar medições aleatórias em vez de medições contínuas, caso possam demonstrar à Comissão que a incerteza, nomeadamente a incerteza devida à amostragem aleatória, satisfaz o objectivo de qualidade de 25 % e que o período de referência continua a ser superior ao mínimo estabelecido para as medições indicativas.

Quadro 7-III

Objectivo da qualidade dos dados, como orientação para a garantia da qualidade.

	B(a)P	**As, Cd, Ni**	**Hidrocarbonetos aromáticos policiclicos excl. B(a)P, mercúrio gasoso total e deposição total**	**Deposição total**
-Incerteza				
Medições fixas e indicativas	50%	40%	50%	70%
Modelização	60%	60%	60%	60%
-Taxa mínima de recolha de dados	90%	90%	90%	90%
-Período mínimo de cobertura:				
Medições fixas	33%	50%	__	
Medições indicativas[1]	14%	14%	14%	33%

(1) Medições indicativas são medições que se efectuam com periodicidade reduzida mas que satisfazem os outros objectivos de qualidade dos dados.

A exactidão e a incerteza da medição é definida de acordo com o Guia para a Expressão da Incerteza das Medições (ENV 13005-1999) e a norma ISO 5725-1 "Exactidão dos métodos e resultados da medição. Parte 1- Princípios gerais e definições", publicada em 1994 e as directrizes fornecidas no Relatório CEN Air Quality.

As percentagens constantes dos quadros são fornecidas para cada uma das medições, determinadas para o período considerado pelo valor limite e período de cálculo dos valores-alvo e objectivos a longo prazo, com um intervalo de confiança de 95% (erro sistemático acrescido do dobro do desvio-padrão normal).

A margem de erro das medições contínuas deverá ser interpretada como aplicável na gama de concentrações utilizadas para o limiar em causa.

A exactidão e a incerteza para a modelização e os métodos de estimativa objectiva são definidos como o desvio máximo entre as concentrações medidas e calculadas, no período de cálculo do limiar em causa, sem ter em conta a sequência dos acontecimentos.

Os requisitos para a taxa mínima de dados a recolher e o período de amostragem considerado não incluem as perdas de informação decorrentes da calibração regular ou da manutenção regular dos equipamentos de medida.

Isto significa que, para o cálculo da taxa de recolha de dados, o número de medições em falta devido às operações de calibração e manutenção deverá ser subtraído ao número máximo de medições do ano. O excedente será o número máximo de valores possível, pelo que, sendo 90% a taxa mínima de eficiência de recolha anual, são ainda permitidos 10% de dados em falta para além dos dados perdidos devido à calibração e manutenção.

Caso não seja possível a contabilização dessa perda de dados considera-se que, de acordo com o Guia para a Decisão 97/101/CE da Comissão relativa à troca de informação, revista pela Decisão 2001/752/EC, esta corresponde a uma percentagem de 5%, pelo que subtraindo este valor aos 90% obtém-se 85%. Assim, para efeitos do cumprimento deste Decreto-Lei, qualquer estação que apresente, nestas condições uma eficiência ≥ 85% cumpre este objectivo de qualidade.

7.3 Plano de Garantia da Qualidade das Redes

Como se referiu, o objectivo da garantia da qualidade é permitir que a exactidão dos dados satisfaça os objectivos de qualidade, de forma a se obter uma informação representativa dos locais. Para isso é necessário estabelecer um plano que observe os seguintes princípios:

- todas as estações de monitorização devem obedecer aos critérios de localização anteriormente definidos. Quaisquer incumprimentos a esses critérios devem ser documentados e os seus efeitos avaliados nas medições. Desta forma é necessário investigar a incerteza adicional causada pela influência dos locais nas medições (locais não representativos);
- os procedimentos para o manuseamento e recolha das amostras, para as análises químicas, bem como o relatório dos dados, devem estar disponíveis para consulta dos operadores. De igual forma, os originais que descrevem os equipamentos e os seus procedimentos devem estar também disponíveis para os técnicos responsáveis pela amostragem, pela análise química e métodos de medição automáticos. Estes procedimentos escritos devem ser sempre seguidos. Todo o pessoal envolvido deve ter o treino e a formação adequados aos deveres das suas responsabilidades, os quais devem estar claramente identificados;
- os ensaios em branco e as amostras de controlo devem ser incluídos na série de amostragens de modo a avaliar-se a sua exactidão, precisão e limite de detecção, tal como descrito neste manual;
- devem ser realizadas amostragens em paralelo, com equipamentos idênticos de forma a conhecer-se a precisão das medições, ou com equipamentos diferentes de forma a obter-se a informação da incerteza adicional devido à metodologia de amostragem. O equipamento de amostragem ou os métodos de medição não padronizados devem ser comparados com equipamentos ou métodos de referência de forma a determinarem-se possíveis desvios entre amostragens nas redes;
- os procedimentos a desenvolver devem garantir resultados fiáveis para posterior análise. Esses procedimentos envolverão a manutenção preventiva, a disponibilidade de peças de reposição, e a substituição dos equipamentos;
- as auditorias devem ser realizadas em intervalos de tempo regulares permitindo verificar se a instrumentação, o equipamento de amostragem e os métodos de medição automáticos são adequados ao fim em vista, bem como se a amostragem e as análises químicas são realizadas de acordo com as especificações deste manual e se os procedimentos escritos estão disponíveis nos locais de amostragem e nos laboratórios;
- um relatório anual sobre a Garantia da Qualidade a nível nacional deve ser elaborado, cobrindo os pontos mencionados acima, sob a coordenação do GNGQAr e com a participação dos GQ.

7.4 Informação sobre os locais de monitorização

Como já foi referido, deve ser preenchido e enviado ao GNGQAr e à APA um formulário detalhado dos diferentes locais de monitorização e áreas contíguas, incluindo as distâncias às fontes de emissão. Esta informação é armazenada e compilada numa base de dados da APA. A documentação anterior referente à rede EMEP, deverá ser enviada ao Instituto de Meteorologia (IM) e ao conhecimento do GNGQAR.

Os critérios e cuidados a ter na selecção dos locais de monitorização são referidos no Capítulo 2.

7.5 Operações de garantia da qualidade no campo e no laboratório

7.5.1 Procedimentos comuns

Nos locais de amostragem e nos laboratórios a equipa de técnicos deve ter junto a si cópias das instruções do seu trabalho, das suas responsabilidades e autoridade, devendo estar familiarizada com esses documentos que devem ser actualizados sempre que necessário.

A equipa de técnicos deve ser convenientemente instruída antes de lhe ser atribuída qualquer tarefa, devendo frequentar cursos de formação a intervalos regulares.

As entidades responsáveis pelas estações das redes devem disponibilizar à equipa de técnicos, quer no campo quer no laboratório, o equipamento e os acessórios necessários, incluindo peças de reposição e padrões de calibração, para executar o seu trabalho de acordo com o plano e as recomendações de Garantia da Qualidade do LRA-QAR.

Os procedimentos de manutenção e de calibração dos equipamentos de medição e de amostragem devem ser revistos em intervalos regulares. Os procedimentos escritos devem estar disponíveis, quer no local, quer nos laboratórios e ser seguidos tal como foram redigidos. Qualquer substituição de equipamentos deve ser relatada ao GNGQAr.

Deve existir, em cada rede, um stock de reposição de peças/consumíveis que seja gerido de modo a garantir o normal funcionamento dos equipamentos de medição.

Para cada equipamento, as calibrações e manutenções devem ser descritas em folhas de registo próprias, devendo estas permanecer junto do mesmo.

O processo de aquisição dos equipamentos e materiais a utilizar, deve seguir um procedimento escrito que satisfaça os requisitos de Garantia da Qualidade (p.ex., contratos de garantia, especificações técnicas, contratos de assistência, etc).

Os laboratórios devem aplicar a Norma Portuguesa NP EN ISO/IEC 17025:2005, a qual inclui todos os requisitos que os laboratórios de ensaio e calibração têm de satisfazer, se pretenderem demonstrar que gerem um sistema de qualidade e que são tecnicamente competentes e capazes de produzir resultados válidos.

7.5.2 Operações no campo (amostragens discretas)

7.5.2.1 Instrumentação

Cada equipa técnica deve ter um plano de manutenção preventiva que cobrirá todos os equipamentos utilizados no trabalho de campo. O plano deve possuir uma listagem de todos os equipamentos, os procedimentos de manutenção e de calibração para cada equipamento e respectiva calendarização. Deve igualmente existir um inventário das peças e consumíveis que poderão vir a ser necessários no local das operações.

A manutenção preventiva deve ser realizada pelo pessoal técnico, devidamente habilitado, da entidade responsável ou pelo fabricante do equipamento. Deve existir um registo da manutenção preventiva junto de cada equipamento.

É de extrema importância efectuar com regularidade inspecções visuais e testes de fugas nas tubagens ou nas ligações; as leituras de queda de pressão nos equipamentos de amostragem devem indicar a existência de fugas. As tubagens que se apresentem sujas devem ser substituídas.

Para uma maior exactidão dos resultados das medições dos compostos gasosos ou aerossóis, a determinação do caudal é de grande importância. A necessidade de calibração é normalmente especificada pelo fabricante. A calibração deve ser realizada pelo menos duas vezes por ano, ou conforme o plano de calibração de cada equipamento. A entidade responsável pelas medições pode modificar os procedimentos ou a frequência das calibrações conforme vá adquirindo maior experiência com o equipamento.

7.5.2.2 Conservação, transporte e identificação das amostras

Devem existir procedimentos para o transporte, manuseamento, protecção, armazenamento, recepção e conservação, que incluam todas as disposições necessárias para garantir a validade das amostras.

Deve existir um sistema de identificação inequívoco das amostras. Este sistema deve ser concebido e usado de modo a garantir que as amostras não sejam confundidas fisicamente, nem em registos ou outros documentos.
De forma a evitar-se a deterioração ou perda de amostras, o operador de campo deverá transportar as amostras para o laboratório numa caixa apropriada. Os relatórios de campo, onde são registados todos os dados relevantes, devem ser preenchidos no próprio local e deverão acompanhar sempre as amostras, devidamente protegidos, por exemplo, com um saco de plástico.

Determinado tipo de amostras necessitam de ser refrigeradas, pelo que deverão ser transportadas em caixas térmicas contendo placas refrigeradoras.

Até à realização das análises, o período de armazenamento das amostras deverá ser o mais curto possível. No laboratório, devem conservar-se aliquotas para reanálise (no caso de análises não destrutivas) até que se verifique a qualidade dos dados pelas entidades responsáveis (p.ex., três meses).

Para amostras de precipitação, deve ter-se em conta que o material biológico tal como insectos, folhas, ou pó, pode alterar a qualidade da mesma durante o seu armazenamento, alterando a concentração de iões hidrogénio, iões amónio e outras espécies iónicas. O pH e a condutividade devem ser medidos nas estações e comparados com os resultados obtidos no laboratório de forma a detectarem-se possíveis alterações. As amostras que contenham contaminação visível devem ser filtradas no laboratório com brevidade.

7.5.2.3 Amostras em branco

Uma amostra em branco é uma amostra que foi preparada e manuseada segundo os procedimentos usuais mas sem ser exposta, pelo que não deverá conter a substância a determinar. As amostras em branco podem ser filtros, soluções de absorção, colectores para a precipitação, etc., que devem regressar ao laboratório e aí serem analisadas dentro do prazo recomendado. Devem realizar-se amostras em branco sempre que se realiza uma amostragem, de modo a serem detectadas as possíveis contaminações ou erros. Os limites de detecção das medições serão calculados a partir destes ensaios. Os procedimentos para o cálculo dos limites de detecção são descritos adiante.

7.5.2.4 Comparação de diferentes amostradores

Actualmente são utilizados diferentes métodos de amostragem para a análise da qualidade do ar (partículas, gases, etc), bem como diferentes tipos de colectores de precipitação.

Em contraste com os colectores de precipitação, um amostrador de ar apenas consegue recolher alguns dos poluentes que se pretende medir, pelo que uma amostragem mais completa da qualidade do ar exige mais do que um amostrador.

Uma vez que se utiliza uma grande variedade de amostradores e diferentes métodos de amostragem, é necessário fazer comparações com um amostrador de referência de forma a avaliar-se os desvios existentes.

A experiência mostra que é difícil obter uma relação quantitativa a partir de experiências com períodos de tempo curtos. As amostragens comparativas devem cobrir todas as estações do ano, estendendo-se preferencialmente ao longo de dois anos, de modo a serem representativas de diferentes condições meteorológicas. No entanto, apenas uma pequena selecção de amostras, aleatórias, precisa de ser analisada de forma a obter-se uma base razoável para uma estimação quantitativa da sua comparabilidade. As comparações devem ser realizadas num mesmo local, em paralelo, entre um amostrador de referência e um amostrador candidato ou entre dois amostradores, sempre que se pretenda substituir um tipo de amostrador por outro.

7.5.3 Operações no laboratório

O procedimento analítico no laboratório envolve uma série de recomendações que devem ser seguidas durante o trabalho de modo a obterem-se dados com a exactidão e precisão requeridas. As precauções específicas para os métodos recomendados foram anteriormente formuladas no capítulo dos métodos analíticos. Outros aspectos gerais foram também já abordados. Os procedimentos operativos devem ser sempre aplicados.

A quantificação da precisão intermédia, da exactidão e dos limites de detecção no laboratório, assenta na distribuição de amostras da seguinte forma:

- 5% das amostras totais, devem ser analisadas a fim de determinar-se a precisão analítica;
- 5% das amostras totais, devem ser amostras "padrão", devendo ser realizadas intercaladamente para controlo do desempenho do sistema analítico;
- 5% das amostras totais devem, ser "brancos", de forma a determinar-se o limite de detecção analítico.

A calibração dos equipamentos deve ocorrer antes do início da análise e no fim de cada série de amostras, não devendo estas exceder 50, e no fim do dia. Deve ser aplicada a média da calibração antes e após uma série de amostras.

7.6 Cálculo do limite de detecção

Diferentes definições para a determinação do limite de detecção podem ser encontradas na literatura. Uma definição comum do limite de detecção é importante porque facilita a utilização dos dados e simplifica a interpretação dos mesmos. O método descrito em seguida é baseado numa função de distribuição normal dos dados. A diferença numérica obtida nos limites de detecção resulta de diferentes factores multiplicativos do desvio padrão.

De modo a tornar-se relevante a determinação do limite de detecção num processo completo de medição, este deve ser calculado a partir das amostras em branco.

Deve ser posto em evidência que mesmo quando os valores das concentrações são inferiores ao limite de detecção, os mesmos devem ser registados nos relatórios e não simplesmente dar-se a indicação que a concentração é "inferior ao limite de detecção".

7.6.1 Suposição de base

Os valores respeitantes às medições realizadas nas amostras normalmente expostas são corrigidos com os valores obtidos nas amostras em branco. Esta correcção deve ser feita em termos do valor médio dos brancos. Uma possível variação nas amostras em branco ao longo das estações do ano deverá ser investigada, e se essa variação se verificar, as amostras em branco devem ser agregadas em médias ou medianas por estações ou por semestres, de preferência em relação à média anual.

Os valores inesperadamente elevados de brancos, indicam a existência de problemas na medição que terão de ser identificados e resolvidos. Esses valores não devem ser utilizados para correcções das medições no cálculo dos limites de detecção.

7.6.2 Considerações estatísticas

7.6.2.1 Distribuição de dados

É bem conhecido que os dados relativos à poluição atmosférica têm distribuições assimétricas, normalmente mais perto de uma distribuição log-normal do que de uma distribuição normal. Assume-se que os dados em análise têm uma distribuição normal. Esta suposição tem fundamento quando são examinados os limites de detecção, sendo o tratamento dos dados baseado numa distribuição normal, originando resultados razoáveis mesmo quando a distribuição não é normal no sentido estrito.

Como exemplo, apresentam-se no gráfico abaixo os resultados da determinação do dióxido de enxofre de ensaios em branco em filtros impregnados com KOH. A distribuição parece bi-modal devido à quantidade detectada em baixas concentrações em torno do limite de detecção do método.

Esta distribuição é contudo aceite como equivalente a uma distribuição normal de acordo com o teste estatístico de Kolmogorov-Smirnov. Este gráfico serve apenas para ilustrar que é razoável assumir que a distribuição das amostras em branco pode ser representada por uma distribuição normal.

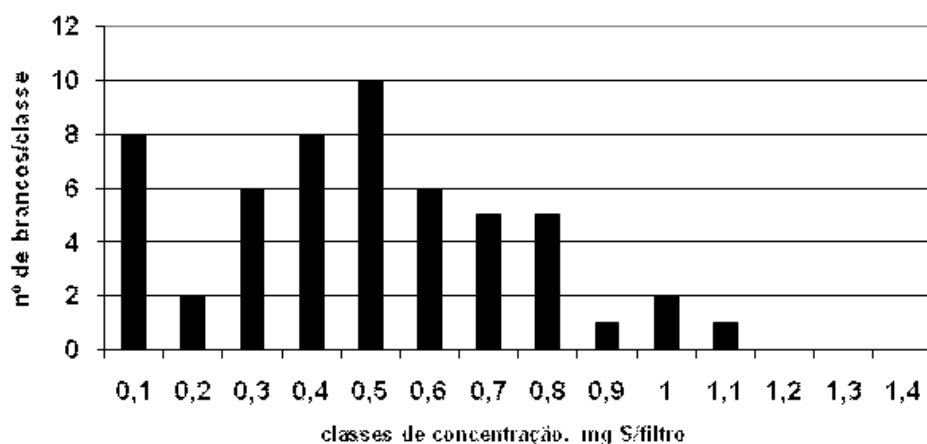



Figura 7-1
Resultados da determinação do dióxido de enxofre de ensaios em branco em filtros impregnados com KOH.

7.6.2.2 Limite de detecção

O limite de detecção é determinado através dos ensaios em branco, sendo igual três vezes o desvio padrão dos resultados. A probabilidade de se obter um ensaio em branco inferior ao seu limite de detecção é inferior a 0,5%.

O limite de detecção é pois:

$$LD = 3{,}0\ Sb$$

O desvio padrão é definido como

$$S_b = \left[\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (C_i - \overline{C})^2 \right]^{1/2}$$

Onde:
N é o numero de ensaios em branco,
Ci é a concentração da substância na i-nésima amostra em branco
$\overline{C}$ é a média dos brancos após eliminação dos valores "extremos".

$\overline{C}$ é dado por:

$$\overline{C} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} C_i$$

7.6.2.3 Procedimento de *"Winsorização"*

O procedimento descrito pode ser seguido para detectar aberrantes. Os aberrantes podem ser identificados por inspecção visual, usando a experiência dos técnicos, preferencialmente à utilização de procedimentos estatísticos.

Como exemplo, quando ocorrem 2 valores extremamente elevados de brancos:

- substituem-se os 2 valores mais elevados pelo valor contíguo inferior;
- substituem-se os 2 valores mais baixos pelo valor contíguo superior;
- calcula-se a média e o desvio padrão do novo conjunto de dados de acordo com 7.6.2.2.;
- calcula-se o desvio padrão *"Winsorizado"*;
- aplica-se o desvio padrão *"Winsorizado"* no cálculo de LD em 7.6.2.2.

O desvio padrão *"Winsorizado"*, Sw, é dado por:

$$S_w = \frac{S_b(n-1)}{\nu - 1}$$

Onde:
n é o número de brancos
Sb é o desvio padrão do novo conjunto de dados
ν é o número de dados não substituídos

O número de dados não substituídos, ν é dado por:

$$\nu = n-2k$$

Onde:
k é o nº de aberrantes (k = 2 no exemplo acima).

7.7 Formação do pessoal

Formação do pessoal da estação

A formação e o nível de conhecimentos dos operadores é de grande importância para a garantia da qualidade dos dados, devendo todos os novos operadores estagiar directamente com o técnico responsável pela estação. A formação e a aquisição de conhecimentos deverá ter lugar na estação e se necessário após permanência no laboratório onde poderão adquirir noções básicas. As responsabilidades dos operadores no local devem corresponder às suas qualificações técnicas

Formação do pessoal de laboratório

O pessoal de laboratório deverá ser treinado de uma forma adequada no manuseamento e trabalho analítico, preferencialmente em amostras separadas, de modo a assegurar-se a precisão e exactidão dos resultados, antes de lhes ser permitido desenvolver e realizar análises de rotina.

7.8 Auditorias

As auditorias internas devem ser asseguradas uma vez por ano, preferencialmente por uma equipa técnica diferente da que opera no local, de forma a verificar se todas as operações se realizam como estipulado. As auditorias externas devem ser promovidas pelo GNGQAr, em cooperação com os GQ's e o núcleo de calibrações do LRA-QAR, em intervalos regulares e com uma periodicidade mínima anual.

A equipa auditora deve:

- verificar a qualidade do sistema em geral;
- inspeccionar o local de amostragem e a sua envolvência, devendo ser anotadas possíveis alterações à ultima visita;
- observar os operadores durante as operações e corrigir possíveis erros no manuseamento do equipamento;
- verificar e calibrar o equipamento e instrumentos;
- verificar a existência e cumprimento dos procedimentos escritos (relatórios de campo e de ensaio, procedimentos de manutenção, calibração, etc.);
- avaliar a necessidade de melhorias.

O plano e o desenvolvimento de uma auditoria, devem visar estes itens.

Deve elaborar-se uma folha de registo destinada às auditorias, na qual constem todas as verificações técnicas realizadas. O preenchimento das folhas de registo deve ser assegurado durante as auditorias por um auditor-técnico. Os auditores, em cada nova inspecção, devem trazer com eles cópias dos formulários preenchidos na última visita. As acções correctivas devem ser realizadas com a máxima brevidade possível.

7.9 Incertezas associadas às medições com vista à conformidade com os Objectivos de Qualidade dos Dados da Directiva 2008/50/CE

7.9.1 Introdução

Descreve-se o procedimento de cálculo para a estimativa das incertezas associadas às medições dos analisadores de ozono em funcionamento nas estações fixas da qualidade do ar, segundo a norma europeia EN14965:2005, com vista à verificação da conformidade legal com o valor estipulado de 15% na Directiva 2008/50/CE, para o valor alvo para a protecção da saúde humana de 120 $\mu g/m^3$.

Para os restantes poluentes, o cálculo das incertezas deverá seguir as metodologias estipuladas nas normas europeias referentes aos métodos de referência, nomeadamente:

1. Dióxido de enxofre
EN 14212:2005 '*Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of sulphur dioxide by ultraviolet fluorescence*'.

2. Dióxido de azoto e dos óxidos de azoto
EN 14211:2005 '*Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence*'.

3. Amostragem e medição do chumbo
EN 14902:2005 '*Standard method for measurement of Pb/Cd/As/Ni in the PM_{10} fraction of suspended particulate matter*'.

4. Amostragem e medição de PM_{10}
EN 12341:1999 '*Air Quality — Determination of the PM_{10} fraction of suspended particulate matter — Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods*'.

5. Amostragem e medição de $PM_{2,5}$
EN 14907:2005 '*Standard gravimetric measurement method for the determination of the $PM_{2,5}$ mass fraction of suspended particulate matter*'.

6. Amostragem e medição do benzeno
EN 14662:2005 — Partes 1, 2 e 3 '*Ambient air quality — Standard method for measurement of benzene concentrations*'.

7. Medição do monóxido de carbono
EN 14626:2005 '*Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by non-dispersive infrared spectroscopy*'.

8. Amostragem e análise de arsénio, cádmio e níquel
EN 14902:2005 '*Ambient air quality — Standard method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM_{10} fraction of suspended particulate matter*'

9. Amostragem e análise de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
O método de referência para a medição das concentrações de benzo(a)pireno no ar ambiente está actualmente a ser desenvolvido pelo CEN e é baseado na amostragem manual de PM_{10} equivalente à norma EN 12341. Na ausência de um método normalizado CEN para o benzo(a)pireno ou outros hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, podem ser utilizados métodos normalizados nacionais ou métodos ISO como a norma ISO 12884.

10. Amostragem e análise de mercúrio
O método de referência para a medição das concentrações de mercúrio gasoso total no ar ambiente é um método automatizado baseado na espectrometria de absorção atómica ou espectrometria de fluorescência atómica. Na ausência de método normalizado CEN, podem ser utilizados métodos normalizados nacionais ou métodos ISO.

11. Amostragem e análise da deposição de arsénio, cádmio, níquel, mercúrio e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
O método de referência para a amostragem da deposição de arsénio, cádmio, níquel, mercúrio e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos é baseado na exposição de depósitos cilíndricos com dimensões normalizadas. Na ausência de método normalizado CEN, podem ser utilizados métodos normalizados nacionais ou métodos ISO.

7.9.2 Cálculo da incerteza para as medições de ozono

Para a determinação da incerteza associada ao resultado das medições de uma grandeza Y, são seguidos os princípios do documento ***Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*** (GUM). A quantidade medida Y (grandeza de saída c), é função das grandezas de entrada X_i, cuja expressão em termos matemática é dada por:

$$Y = f(X_1, X_2, ...,X_i,.......,X_n)$$

Dado que as grandezas de entrada X_j não são exactas, as respectivas incertezas padrão u_j, irão contribuir para a incerteza do resultado final c_{verd}, dado pela incerteza global combinada:

$$u(c)=\sqrt{\Sigma(c_j * u_j)^2}$$

em que $cj = \frac{\partial f}{\partial xj}$ são os coeficientes de sensibilidade das grandezas de entrada. Para uma probabilidade de 95%, (k=2), a incerteza combinada expandida vem dada por:

$$U_{95} = 2 * u(c)$$

Para a medição das concentrações do O_3 nas estações fixas das redes da qualidade do ar, o modelo da equação é baseado na suposição que o valor medido *c,* consiste na contribuição do sinal da concentração de O_3, c´, e na soma de contribuições de sinais c_k, devido à influência das características do sistema de medição *k:*

$$c = c' + \sum c_k$$

A partir deste modelo, a equação de variâncias descreve a incerteza do valor medido *u(c)*, nas condições que traduzam as características de funcionamento dos analisadores, as influências físicas e químicas relacionadas com condições específicas do local, os valores relacionados com os parâmetros operacionais do local específico, e os valores actuais das concentrações dos padrões gasosos usados durante os testes de aprovação.

$$u^2(c) = \sum u^2(c_k)$$

A incerteza de uma medição, é pois uma estimativa que procura caracterizar o intervalo de valores na qual se encontra o verdadeiro valor da mensuranda. Esta estimativa deve ser feita após a correcção das fontes de erros conhecidos.

Conforme já anteriormente referido, as incertezas padrão u_j das grandezas de entrada x_i e das grandezas de influência, deverão ser calculadas com base nos valores que traduzam as características de funcionamento dos analisadores, as influências físicas e químicas relacionadas com condições específicas do local, os valores relacionados com os parâmetros operacionais do local específico, e os valores actuais das concentrações dos padrões gasosos usados durante os testes de aprovação.

$$u_c = \sqrt{u_{r,z}^2 + (u_{r,lv}^2 \text{ ou } u_{r,f}^2) + u_l^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H2O,act}^2 + (u_{int,act,pos}^2 \text{ ou } u_{int,act,neg}^2) + u_{av}^2 + u_{Dsc}^2 + u_{d,l,z}^2 + u_{d,l,v}^2 + u_{cg}^2}$$

Legenda das incertezas padrão:

$u_{r,z}$ incerteza padrão da repetebilidade do zero do analisador (*nmol/mol*);
$u_{r,lv}$ incerteza padrão da repetebilidade do valor alvo horário (*nmol/mol*). Para o cálculo da incerteza, deve ser tomado o valor mais elevado do $u_{r,lv}$ e do $u_{r,f}$;
u_l incerteza padrão da linearidade para o valor alvo horário (*nmol/mol*);
u_{gp} incerteza padrão da variação de pressão da amostra de ar (*nmol/mol*);
u_{gt} incerteza padrão da variação de temperatura da amostra de ar (*nmol/mol*);
u_{st} incerteza padrão da variação de temperatura do ar ambiente no interior da estação (*nmol/mol*);
u_v incerteza padrão da variação da voltagem da corrente eléctrica na estação (*nmol/mol*);
$u_{H2O,act}$ incerteza padrão devido à presença de vapor de água na amostra de ar (*nmol/mol*);
$u_{int,act,pos}$ incerteza padrão devido a interferências, excepto do vapor de água, com impacte positivo (*nmol/mol*) na amostra de ar. Deve ser utilizado, o maior valor de $u_{int,act,pos}$ ou $u_{int,act,neg}$, para o cálculo da incerteza;
$u_{int,act,neg}$ incerteza padrão devido a interferências, excepto do vapor de água, com impacte negativo (*nmol/mol*). Deve ser utilizado, o maior valor de $u_{int,act,pos}$ ou $u_{int,act,neg}$, para o cálculo da incerteza;
u_{av} incerteza padrão da média (*nmol/mol*);
u_{Dsc} incerteza padrão para a diferença das portas de amostragem/calibração (*nmol/mol*);
$u_{r,f}$ incerteza padrão da reprodutibilidade em condições de campo (*nmol/mol*). Para o cálculo da incerteza, deve ser tomado o valor mais elevado do $u_{r,lv}$ e do $u_{r,f}$;
$u_{d,l,z}$ incerteza padrão da deriva do zero a longo prazo (*nmol/mol*);
$u_{d,l,v}$ incerteza padrão da deriva do valor alvo horário a longo prazo (*nmol/mol*);
u_{cg} incerteza padrão, do gás padrão de calibração (*nmol/mol*);

A incerteza combinada expandida, é calculada de acordo com:

$$U_c = k * u_c,$$

em que K=2

E a incerteza combinada expandida relativa vem dada por:

$$U_{c,rel} = (U_c/lvh)*100$$

$U_{c,rel}$ é a incerteza combinada relativa expandida (%)
U_c é a incerteza combinada expandida (*nmol/mol*);
lvh é o valor alvo horário (*nmol/mol*);

Para verificação do cumprimento dos Objectivos de Qualidade da Directiva 2008/50/CE, a condição exigida verifica-se quando:

$$U_{c,rel} \leq 15\%$$

8 Manuseamento, validação e ratificação dos dados

8.1 Validação e ratificação dos dados

Em todo o trabalho de monitorização da qualidade do ar, existem uma série de factores tais como falhas do equipamento, erros humanos, falhas de corrente eléctrica, contaminações, etc., dos quais pode resultar a suspeita ou a constatação de dados errados. A validação dos dados envolve um processo de identificação e de marcação dos dados brutos obtidos. Pode definir-se como a acção de expurga de eventuais erros ou anomalias ocorridas, quaisquer que sejam as suas origens.

A validação é pois, um processo indispensável ao tratamento e processamento dos valores registados pelo equipamento e pelos sistemas de aquisição de dados para os vários poluentes, durante um determinado período de medição.

O processo de avaliação dos dados deverá ser realizado em dois níveis de actuação, o da validação, seguida da ratificação. No primeiro nível o responsável da estação deve fazer a identificação e marcação imediata dos dados brutos registados. Deverão ser criteriosamente marcados os dados referentes aos períodos de tempo em que se verifiquem manutenções, calibrações, anomalias ou condições climatéricas exteriores e eventos naturais, que possam resultar no registo de valores anómalos. O processo de validação envolve uma forma expedita de identificação e remoção de dados anómalos. O segundo nível de validação ou ratificação, da responsabilidade do GQ, é independente do primeiro e utiliza procedimentos e métodos considerados de um nível superior, concluindo-se o processo de tratamento, processamento e arquivo dos dados, a partir dos quais serão elaboradas as conclusões para o relatório sobre a qualidade do ar. Nesta fase do processo, poderão ser feitos testes estatísticos que permitirão comparar as novas medições com outros dados, incluindo percentis e médias, assim como comparações com as distribuições de frequência acumulada.

A ratificação dos dados, realizada no segundo nível de validação, é baseada num círculo de qualidade que envolve o cruzamento de diferentes níveis de informação, nomeadamente:

- a meteorologia;
- a influência dos diferentes compostos químicos na atmosfera;
- o conhecimento sobre a variação espacial;
- o conhecimento sobre a variação temporal;
- a comparação entre os valores medidos e os valores estimados;
- o registo de dados anteriores (estes podem ser utilizados para criar estatísticas simples incluindo percentis, valores médios e desvios padrão);
- a comparação com estações vizinhas e com análises de séries (ex. série de 4-5 anos de médias mensais de cada componente);
- o historial do desempenho dos equipamentos (registos de manutenção, gráficos, etc.);
- auditorias e exercícios de intercalibração.

Estes parâmetros de ratificação dos dados apresentam-se esquematizados na figura seguinte:

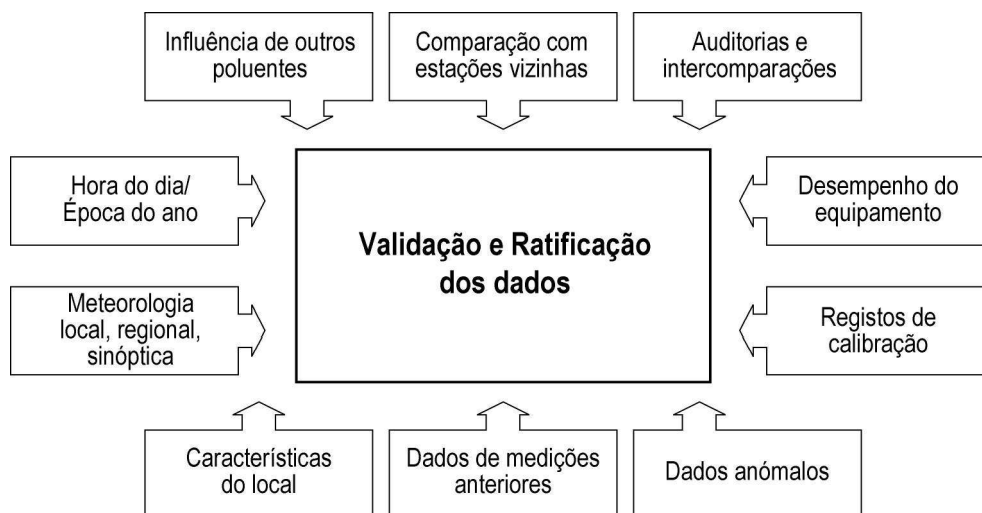



Figura 8-1

Esquema dos parâmetros de ratificação dos dados.

8.1.1 Testes estatísticos

Os dados existentes em base de dados podem ser sempre usados para a reavaliação de *outliers* obtidos, recorrendo-se para o efeito a testes estatísticos e com base em novas medições. Os testes estatísticos assentam no pressuposto que os dados seguem uma dada distribuição (p. ex. distribuição log-normal), ou baseiam-se em comparações com as distribuições de frequência acumulada.

Os dados obtidos para os compostos gasosos, aerossóis ou precipitação, devem ser comparados com dados anteriores utilizando-se distribuições log-normal. Os dados devem ser separados consoante as diferentes estações do ano ou somente entre dados de Inverno ou de Verão.

Uma maneira de testar se um conjunto de dados segue efectivamente uma dada distribuição teórica normal é a utilização do teste de Kolmogorov-Smirnov.

8.2 Identificação e marcação de dados

8.2.1 Dados discretos

Para que os dados armazenados na base de dados não suscitem dúvidas, desenvolveu-se um conjunto de marcadores que permite fornecer informação acerca da qualidade dos dados recolhidos e da ocorrência de determinados fenómenos de origem natural ou antropogénica, que possam justificar a concentração de um determinado composto. As marcações dos diferentes grupos são dadas em seguida.

8.2.1.1 Grupo A: Ausência de dados

Na ausência de dados e não existindo nenhuma informação particular disponível, as medições estão irrecuperavelmente perdidas e nenhum valor de substituição pode ser calculado ou estimado. A ausência de dados deve ser assinalada com uma das marcações que se podem ler no quadro seguinte.

Quadro 8-I

Códigos e respectiva explicação, para marcação de dados do grupo A.

Abreviatura	**Explicação**
AAE	**A**varia do **E**quipamento
AOM	**O**peração de **M**anutenção
ACE	Falha de **C**orrente **E**léctrica
AFC	**F**alha de **C**limatização no interior da
ACV	Operação de **C**alibração e/ou **V**erificação
AND	Medição em falta, razão **N**ão **D**efinida

8.2.1.2 Grupo B: Valores desconhecidos

Este grupo de marcações é assinalado quando o valor numérico exacto é desconhecido, mas uma significativa quantidade de informação adicional está disponível. Esta situação ocorre quando o valor de uma medição está abaixo do limite de detecção do equipamento ou do método, ou quando o valor da medição se considera menos exacto que o habitual.

Se necessário, o cálculo de um valor de substituição pode ser baseado no limite de detecção, ou noutro tipo de estimativa. Vários autores de estatística têm descrito métodos de modo a poder utilizar-se a função de distribuição de todos os valores e estimar a média dos valores inferiores ao limite de detecção

Quadro 8-II

Códigos e respectiva explicação, para marcação de dados do grupo B.

Abreviatura	**Explicação**
BLD	**Valor abaixo do limite de detecção, valor definido pelo Limite de Detecção**
BVE	**Valor abaixo do limite de detecção, Valor Estimado**

8.2.1.3 Grupo C: Condições climatéricas exteriores / eventos naturais

Este grupo de marcadores é assinalado quando se verifica a ocorrência de condições climatéricas ou de eventos naturais fora do comum, que pelas suas características influenciem a concentração de determinados compostos em análise na atmosfera.

Quadro 8-III

Códigos e respectiva explicação, para marcação de dados do grupo C.

Abreviatura	Explicação
CAS	Transporte de **A**reias de origem **S**aahriana
CAM	Transporte de **A**erossóis de origem **M**arinha
CRV	**R**ajadas de **V**ento
CCI	**C**huva **I**ntensa
CTO	**To**rnado
CGG	**G**elo / **G**eada
CTR	**Tr**ovoada / Formação de ozono
CAV	**A**ctividade **V**ulcânica
CTT	**T**remor de **T**erra
CIN	**In**cêndios

8.2.1.4 Grupo D: Problemas químicos

Este grupo de marcadores é assinalado quando o valor da medição se desvia dos valores esperados devido a algum tipo de contaminação da amostra. O valor da medição é registado, mas deve ser excluído quando se exige um controlo de qualidade.

Quadro 8-IV

Códigos e respectiva explicação, para marcação de dados do grupo D.

Abreviatura	Explicação
DNE	Contaminação **N**ão **E**specificada
DCA	**C**ontaminação por **A**reia
DCI	**C**ontaminação por **I**nsectos
DFP	Contaminação por **F**ezes de **P**ássaros
DCP	**C**ontaminação por **P**ólen
DSQ	Contaminação por **S**ubstâncias **Q**uímicas

8.2.1.5 Grupo E: Problemas mecânicos

Este grupo de marcadores é assinalado quando o valor da medição se desvia do valor esperado devido ao mau funcionamento do equipamento. O valor medido é referido no relatório, mas deve ser excluído quando se exige o controlo da qualidade.

Quadro 8-V

Códigos e respectiva explicação, para marcação de dados do grupo E.

Abreviatura	Explicação
END	Problema mecânico, razão **N**ão **D**efinida
ECI	Volume de **C**audal **I**ncorrecto
EPC	Colector de **P**recipitação **C**heio
EDC	**D**eficiência do **C**olector
ECO	Filtros **Co**lmatados
ELS	**L**inha de amostragem **S**uja

8.2.1.6 Grupo F: Valores extremos ou inconsistentes

Este grupo de marcadores é assinalado pelo GQ após uma avaliação da credibilidade dos valores medidos. Se o valor da medição é extremo e se não existe qualquer registo que o justifique, pode suspeitar-se da sua veracidade com base em procedimentos estatísticos já anteriormente referidos. Algumas medições podem revelar-se inconsistentes com outras medições e, tal como anteriormente, os valores são referidos no relatório, devendo ser excluídos quando se exige o controlo da qualidade.

Quadro 8-VI

Códigos e respectiva explicação, para marcação de dados do grupo F.

Abreviatura	Explicação
FEE	Valor **E**xtremo, **E**rro não especificado
FIM	**I**nconsistente com outra **M**edição não especificada

8.2.2 Dados contínuos

8.2.2.1 Grupo Z: Ausência ou presença de dados díspares

Na ausência de dados ou na presença de dados díspares e não existindo nenhuma informação particular disponível, as medições estão irrecuperavelmente perdidas e nenhum valor de substituição pode ser calculado ou estimado. A ausência de dados/presença de dados díspares, deve ser assinalada com uma das marcações referidas no Quadro 8 - VII.

Quadro 8-VII

Códigos e respectiva explicação, para marcação de dados do grupo Z.

Abreviatura	Explicação
ZAE	**A**varia do **E**quipamento
ZOM	**O**peração de **M**anutenção
ZFE	**F**alha de Corrente **E**léctrica
ZCE	Falha de **C**limatização no Interior da **E**stação
ZCV	Operação de **C**alibração e/ou **V**erificação
ZND	Medição em falta, razão **N**ão **D**efinida
ZFC	**F**alha de **C**omunicações
ZSA	Avaria no **S**istema de **A**quisição de dados

8.3 Rejeição de dados

Os dados resultantes de um período de tempo onde tenha ocorrido falha de equipamento, erro humano, falha de corrente eléctrica, contaminação pelo ambiente, etc, devem ser excluídos de qualquer cálculo subjacente à amostragem, devendo no entanto constar do relatório assinalado com o respectivo marcador.

Muitos programas de computador permitem a identificação automática dos valores considerados suspeitos. No entanto, nenhum valor deve ser rejeitado automaticamente pela utilização exclusiva de um programa de computador. A inspecção manual deve ser sempre realizada previamente.

8.4 Formatação de dados - formato DEM

Antes do envio à APA dos valores dos poluentes medidos nas diversas estações, os GQs deverão garantir que os dados têm o formato DEM, respeitam a períodos anuais e que cada ficheiro contém a informação de um só poluente.

No cabeçalho do ficheiro deverá constar:
* Na 1ª linha, a palavra COMPONENT seguida do nome do poluente em inglês.
* Na 2ª linha, a palavra STATION seguida do nome da estação (idêntico ao registado no mark file)

O formato para identificar os dados consta de três campos separados por vírgulas:
1º - Data "YYYYMMDD HH:MM"
2º - Valor medido, em $\mu g/m^3$. Se o valor não for inteiro dever-se-á usar o ponto decimal
3º - Código de qualidade ou de falta de valor, segundo a respectiva tabela

Quadro 8-VIII

Códigos de qualidade ou de falha.

Código	Definição
1	Validado
0	Falha
-1	Não Validado
-2	Erro

Nota: Quando não há qualquer código especificado, o valor é assumido como validado.

A classificação dos dados armazenados na base de dados segundo estes códigos, deverá ser efectuada da seguinte forma:

Grupo A:	Ausência de dados	0
Grupo B:	Valores desconhecidos	1
Grupo C:	Problemas químicos	-2
Grupo D:	Condições climatéricas ou eventos naturais	1
Grupo E:	Problemas mecânicos	-2
Grupo F:	Valores extremos ou inconsistentes	-1
Grupo Z:	Valores extremos	-1

Bibliografia

Bibliografia específica:

Capítulo 2

* Barroso, J., "Regras Básicas para a Localização e Instalação de Estações de Medição da Qualidade do Ar", Direcção Geral da Qualidade do Ambiente - Direcção de Serviços da Qualidade do Ar e do Ruído (1991).

* Decisão da Comissão 2001/752/CE de 17 de Outubro de 2001, Relativa à revisão dos anexos da Decisão 97/101/CE do Conselho que estabelece um intercâmbio recíproco de informações e de dados provenientes das redes e estações individuais que medem a poluição atmosférica nos Estados-Membros

* Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril de 2002. Estabelece os valores limite das concentrações no ar ambiente do dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão, chumbo, benzeno e monóxido de carbono, bem como as regras de gestão da qualidade do ar aplicáveis a esses poluentes, transpondo para a ordem interna as Directivas Comunitárias n.os 1999/30/CE do Conselho, de 22 de Abril, e 2000/69/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Novembro.

* Decreto-Lei n.º 320/2003, de 20 de Dezembro. Estabelece objectivos a longo prazo, valores-alvo, um limiar de alerta e um limiar de informação ao público para as concentrações do ozono no ar ambiente, bem como as regras de gestão da qualidade do ar aplicáveis a esse poluente, transpondo para a ordem interna a Directiva 2002/3/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Fevereiro de 2002, relativa ao ozono no ar ambiente.

* Decreto-Lei n.º 351/2007, de 23 de Outubro. Relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente.

* Directiva 2004/107/CE do Parlamento Europeu e do Conselho 15 de Dezembro de2004, relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente.

* Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (2001).

Capítulo 3

Criteria for EUROAIRNET. The EEA Air Quality Monitoring and Information Network Technical Report no. 12

Capítulo 4

* Decreto-Lei n.º 351/2007, de 23 de Outubro. Relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente.

* Directiva 2004/107/CE do Parlamento Europeu e do Conselho 15 de Dezembro de2004, relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente.

* Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

Capítulo 5

Amostragem da precipitação

* Charlson, R. J., Rodhe, H., "Factors Controlling the Acidity of Natural Rainwater", Nature, 295: 683-685 (1982).

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (2001).

* Granat, L., Areskaug, H., Hovvmand, M., Devenish, M., Scheneider, B., Bieber, E., Marquardt, W., Reissell, A., Järvinen, O., Hanssen, J.E. and Sjöberg, K., "Intercomparison of Precipitation Collectors for Chemical Analysis, HELCOM Intercalibration. Second Stage", (Baltic Sea Environmment Proceedings, 41) pp. 15-88 (1992).

* Keene, W.C., Galloway, J.N., "The biogeochemical cycling of formic and acetic acid through the troposphere, an overview of our current understandig", Tellus, 40B: 322-334 (1988).

Amostragem de hidrocarbonetos leves não metânicos no ar ambiente

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (1996).

* McClenny, W.A. et al., "Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air", J Air Waste Manage. Assoc., 41: 1308-1318 (1991).

* Olivier, K. D. et al., "Sample integrity of trace level volatile organic compounds in ambient air stored in summa polished canisters", Atmos. Environ., 20: 1403-1411 (1986).

* Pate, B. et al., "Temporal stability of polar organic compounds in stainless steel canisters", J. Air Waste Manage. Assoc., 42: 460-466 (1992).

* Westberg, H. et al., "Analysis of individual hydrocarbon species in ambient atmospheres - Identification and analysis of organic pollutants in air". Ed. by L.H. Keith. Woburn, MA, Butterworth. pp. 323-327 (1984).

Amostragem de aldeídos e cetonas no ar ambiente

* Dye, C. and Oehme, M., "Comments concerning the HPLC separation of acrolein from other C3 carbonylcompounds as 2,4 - Dinitrophenylhydrazones: A proposal for improvement", J. High Resolut. Chromatogr., 15: 5 (1992).

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (1996).

* Slemr, J., "Determination of volatile carbonylcompounds in clean air", Fresenius J. Anal. Chem., 340: 672 (1991).

* "Waters Sep-Pak DNPH-Silica Cartridge; Care and Use Manual" Milford, USA, Waters Chromatography Publications, Millipore Corp. (1992).

Amostragem e determinação de ozono no ar ambiente

* Decreto-Lei n.º 320/2003, de 20 de Dezembro. Estabelece objectivos a longo prazo, valores alvo, um limiar de alerta e um limiar de informação ao público para as concentrações do ozono no ar ambiente, bem como as regras de gestão da qualidade do ar aplicáveis a esse poluente, transpondo para a ordem interna a Directiva 2002/3/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Fevereiro de 2002, relativa ao ozono no ar ambiente.

* Directiva 2008/50/CE Do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

* EN 14625:2005 "Ambient air quality - Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry".

* ISO 13964 "Air Quality - Determination of ozone in ambient air. Ultraviolet photometric method" (1998).

* "Normas Relativas à Determinação de Ozono no Ar Ambiente pelo Método da Absorção de Ultra-Violetas", Direcção-Geral da Qualidade do Ambiente (1989).

* Operating and Maintenance Manual, Dasibi Series 1008 UV Photometric Ozone Analyzer, Environmental Corp. (1999).

* Technical Manual, O3 41M - UV Photometry Ozone Analyzer, Environnement, S.A. (1997).

Amostragem e determinação de óxidos de azoto no ar ambiente

* Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril de 2002. Estabelece os valores limite das concentrações no ar ambiente do dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão, chumbo, benzeno e monóxido de carbono, bem como as regras de gestão da qualidade do ar aplicáveis a esses poluentes, transpondo para a ordem interna as Directivas Comunitárias n.os 1999/30/CE do Conselho, de 22 de Abril, e 2000/69/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Novembro.

* Directiva 2008/50/CE Do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

* EN 14211:2005 "Ambient air quality - Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence".

* "Normas Relativas à Determinação de Dióxido de Azoto no Ar Ambiente pelo Método da Quimiluminescência ", Direcção-Geral da Qualidade do Ambiente (1989).

* NP 4172 "Qualidade do ar. Determinação da concentração dos óxidos de azoto no ar ambiente. Método automático por quimiluminescência" (1992).

* Operating and Maintenance Manual, Dasibi Series 2108 UV Chemiluminescent Nitrogen Oxides Analyzer, Environmental Corp. (1999).

* Technical Manual, NO_x AC 31M - UV Chemiluminescent Nitrogen Oxides Analyzer, Environnement, S.A. (1997).

Amostragem e determinação de dióxido de enxofre no ar ambiente

* Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril de 2002. Estabelece os valores limite das concentrações no ar ambiente do dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão, chumbo, benzeno e monóxido de carbono, bem como as regras de gestão da qualidade do ar aplicáveis a esses poluentes, transpondo para a ordem interna as Directivas Comunitárias n.os 1999/30/CE do Conselho, de 22 de Abril, e 2000/69/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Novembro.

* Directiva 2008/50/CE Do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

* EN 14212:2005 “Ambient air quality - Standard method for the measurement of the concentration of sulphur dioxide by ultraviolet fluorescence”.

* "Normas Relativas à Determinação de Dióxido de Enxofre no Ar Ambiente pelo Método da Fluorescência", Direcção Geral da Qualidade do Ambiente (1989).

* prNP 4377 "Qualidade do ar. Determinação da concentração de dióxido de enxofre no ar ambiente. Método por fluorescência UV" (1998)

* Technical Manual, AF 21M - UV Fluorescent Sulfur Dioxide Analyzer, Environnement, S.A. (1997).

Amostragem e determinação de monóxido de carbono no ar ambiente

* Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril de 2002. Estabelece os valores limite das concentrações no ar ambiente do dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão, chumbo, benzeno e monóxido de carbono, bem como as regras de gestão da qualidade do ar aplicáveis a esses poluentes, transpondo para a ordem interna as Directivas Comunitárias n.os 1999/30/CE do Conselho, de 22 de Abril, e 2000/69/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Novembro.

* Directiva 2008/50/CE Do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

* EN 14626:2005 “Ambient air quality - Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by nondispersive infrared spectroscopy”.

* "Normas Relativas à Determinação de Monóxido de Carbono no Ar Ambiente pelo Método da Fotometria de Infravermelhos", Direcção Geral da Qualidade do Ambiente (1989).

* NP 4339 "Qualidade do ar. Determinação da concentração em massa de monóxido de carbono no ar ambiente. Método infravermelho não dispersivo" (1998).

* Technical Manual, CO 11M - IR Correlation Carbon Monoxide Analyzer, Environnement, S.A. (1997).

Amostragem e determinação de hidrocarbonetos totais, metânicos e não metânicos no ar ambiente

* Technical Manual, HC 51M - Total and non Methanic Hydrocarbon by Flame Ionization Detector Analyzer (F.I.D.), Environnement, S.A. (1995).

Amostragem e determinação de BTX no ar ambiente

* Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril de 2002. Estabelece os valores limite das concentrações no ar ambiente do dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão, chumbo, benzeno e monóxido de carbono, bem como as regras de gestão da qualidade do ar aplicáveis a esses poluentes, transpondo para a ordem interna as Directivas Comunitárias n.os 1999/30/CE do Conselho, de 22 de Abril, e 2000/69/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Novembro.

* Directiva 2008/50/CE Do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

* EN 14662:2005 "Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 1 : Pumped sampling followed by thermal desorption and gas chromatography".

* EN 14662:2005 "Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 2 : Pumped sampling followed by solvent desorption and gas chromatography".

* EN 14662:2005 "Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 3: Automated pumped sampling with in situ gas chromatography".

* EN 14662:2005 "Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 4: Diffusive sampling followed by thermal desorption and gas chromatography".

* Reference Manual, CP-7001 BTX-Monitor, Chrompack.

* Technical Instructions, VOC 71M BTEX Analyzer by Chromatography Associated with a P.I.D. Detector, Environnement, S.A. (1999).

* Technical Manual, BTX 61M - BTEX Analyzer, Environnement, S.A. (1996).

Amostragem e determinação de partículas em suspensão PM_{10} e $PM_{2.5}$ no ar ambiente - radiação β

* Technical Manual, MPSI 100 I et E, Environnement, S.A. (1985).

* Technical Manual, MP101M Suspended Particulate Beta Gauge Monitor, Environnement, S.A. (March 1995).

Amostragem de partículas em suspensão PM_{10} no ar ambiente - método gravimétrico

* Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril de 2002. Estabelece os valores limite das concentrações no ar ambiente do dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão, chumbo, benzeno e monóxido de carbono, bem como as regras de gestão da qualidade do ar aplicáveis a esses poluentes, transpondo para a ordem interna as Directivas Comunitárias n^{os} 1999/30/CE do Conselho, de 22 de Abril, e 2000/69/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Novembro.

* "Demonstração de equivalência entre o método gravimétrico de referência de partículas PM_{10} e o método automático por radiação ("Instituto do Ambiente, Junho 2002.

* EC Working group on particulate matter. Guidance to member states on PM10 monitoring and intercomparisons with the reference method. Draft Final Report, 16 March 2001.

* EMEP manual for measurements of PM_{10} and chemical speciation of aerosol particles, Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC-Report 1/95, revision 1/2001 (2001).

* EMEP-WMO Workshop on Fine Particles - Emissions, Modelling and Measurements, Interlaken, Switzerland, 22-25 November 1999. Kjeller, EMEP/CCC-Report 9/2000.

* EN 12341 "Air quality - Determination of the PM_{10} fraction of suspended particulate matter - Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods" (1998).

* EPA Federal Registrer Vol 62, No 138, Appendix M to part 50: "Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM_{10} in the Atmosphere" (1997).

* "Normas Relativas à Determinação de Partículas em Suspensão no Ar Ambiente pelo Método Gravimétrico - Amostragem de Grande Volume", Direcção Geral da Qualidade do Ambiente (1989).

* WHO - Particulate Matter (PM_{10} and PM2.5). Results of Intercomparison Studies. Conference held in Berlin 3-5 September 1998 (1999).

Amostragem de partículas em suspensão PM2,5 no ar ambiente - método gravimétrico

* Directiva 2008/50/CE Do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

* EN 14907:2005 "Ambient air quality - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM2,5 mass fraction of suspended particulate matter".

Amostragem de dioxide de enxofre e amoniaco na forma gasosa e partículada

* Aerossóis atmosféricos. Perspectivas históricas, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica, Alves C., Quim. Nova, vol.28, nº5, 859-870, 2005

* Air Quality guidelines for Europe, 2nd edition, World Health Organization – Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000, www.euro.int/document/e71922.pdf

* EMEP manual for sampling and chemical analysis - EMEP Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe; Norwegian Institute for Air Research; EMEP/CCC-Report 1/95; NOVEMBER 2001 - http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/

* Examination of the suitability of the Partisol Speciation Sample as a sampling system for gaseous and particlebound inorganic air pollutants. UMEG, Karlsruhe, May 2001

* Gas-partice interactions above a dutch heathland: I. Surface exchange fluxes of NH3, HNO3 and HCl; E. Nemitz, M.A. Sutton, G.P. Wyers, P.A.C. Jongejan; Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 4, 1473-1517, 2004

* Operating Manual; Partisol® Model 2300 Speciation Sampler; January 2000 Revition A; Rupprecht & patashnick Co., Inc.; New York

* Perrino, C., Gherardi, M.; Optimization of the coating layer for the measurement of ammonia by diffusion denuders, Atmospheric Environment, 33, 1999

* http://europa.eu/scadplus/leg/pt/lvb/l28095.htm

* http://rpco.com/assets/lit/lit03/amb3500_00342_3500factsheets.pdf

Capítulo 6

Determinação do pH na precipitação - método potenciométrico

* Bates, R.G., "Determination of pH, theory and practice", New York, J. Wiley and Sons (1965).

* Davidson, W. and Woof, C., "Performance tests for the measurement of pH with glass electrodes in low ionic strengh solutions including natural waters", Anal. Chem.,57: 2567-2570 (1985)

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (1996).

* Linnet, N., "pH measurements in theory and practice", Copenhagen, Radiometer (1970).

* Suess, Michael J., "Examination of water pollution Control", Vol.2, Whorofe, Pergamon Press, Oxford (1982).
* Westcott, C.C., "pH measurement", New York, Acad. Press (1979).
Determinação de hidrocarbonetos leves nãometânicos no ar ambiente

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (1996).

* "EMEP Workshop on measurement of hydrocarbons/VOC". Lindau, Federal Rep. of Germany, November, 6-9, 1989. Lillestrom, Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC-Report 3/90 (1990).

Determinação de mercúrio na precipitação seca e húmida

* Coleman 50 e Coleman-50D Folheto informativo adicional ao aparelho. Perkin-Elmer, Coleman Instruments Division e Bacharach.

* ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1983, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Cincinnati
*
* Bacharach Instruction Manual MercuReport II; Installation/Operation; Revision 0 –January 1995

* Bacharach Mercury Analyser System Model MAS-50D; Installation/Operation/Maintenance; Revision – February 1994.

Determinação de As, Cd, Pb, Cr, Ni na precipitação seca e húmida

* EN 14902:2005 “Ambient air quality - Standard method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 fraction of suspended particulate matter”.

* Thomas, R., “Spectroscopy Tutorial: A Beginner´s Guide to ICP-MS – Part I; Part III; Part IV; Part VI; Part XI”, *Spectroscopy* 16 (4), 2001.

* Thompson, M., Walsh, J. N., “A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry”, Blackie, Glasgow, 1983.

Determinação de Cu, Zn na precipitação seca e húmida

* MI-MET 55a — OPTIMA 3000 — Software Guide

* MI-MET 55b — OPTIMA 3000 — Hardware Guide

* MI-MET 3I — OPTIMA 2000DV — Software Guide

* MI-MET 3H — OPTIMA 2000DV — Hardware Guide

* Canto Machado, M.J., "Validação e controlo da Qualidade em análise Química Instrumental", 1995

* E. Prichard, G.M. Mackay, J. Points "Trace Analysis": A structured approach to obtaining reliable results", VAM, 1996

Determinação de hidrocarbonetos policiclicos aromáticos (PAHs) na precipitação seca e húmida

* EN 15549:2005 "Air quality - Standard method for the measurement of the concentration of benzo[*a*]pyrene in ambient air".

* EURACHEM GUIDE 1998 – "THE FITNESS FOR PURPOSE OF ANALYTICAL METHODS"- A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.

* Handbook for the HPLC Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Hewlett Packard, HP Part No. 01050-90300, 1st edition, September 1993

* HODGESON, J. W. et al: Method 550.1 Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water By Liquid-Solid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection, EPAJulho de 1990

* HODGESON, J. W. Empore Extraction DisksMethod Summary, Bakerbond aplication note, J.T.Bake

* Norma ISO 11338-1, 2003. "Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons– Part 1: Sampling", International Standard.

* Norma ISO 11338-2, 2003. "Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons– Part 2: Sample preparation, clean-up and determination", International Standard

* Norma Portuguesa (NP) EN 1948-1, 2001. "Emissões de fontes fixas – Determinação da concentração mássica de PCDDs/PCDFs – Parte 1: Amostragem", Instituto Português da Qualidade.

* Norma Portuguesa (NP) EN 1948-2, 2002. "Emissões de fontes fixas – Determinação da concentração mássica de PCDDs/PCDFs – Parte 2: Extracção e purificação", Instituto Português da Qualidade.

* Norma Portuguesa (NP) EN 1948-3, 2003. "Emissões de fontes fixas – Determinação da concentração mássica de PCDDs/PCDFs – Parte 3: Identificação e quantificação", Instituto Português da Qualidade.

* K.M.Evans, R.A. Gill, W.J.Robotham (1990). "The PAH and Organic Content of Sediment Particle Size Fractions"- Water, Air and Soil Pollution Vol 51, pp 13-31

* OSPAR Commisions (2001). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons- Priority Substances Series", OSPAR

* DIONEX APLICATION NOTE 313 – "Extraxtion of PAHs from Envionmental Samples by Accelerated Solvent Extraction (ASE)"

* OSPAR Commission (1999). "Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments- Ref.No:1999-1"-OSPAR

* OSPAR Commission (2000). "International Pilot Study for the Determination of Riverine Inputs of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the Maritime Area on the Basis of a Harmonised Methodology", OSPAR Commission, Meeting of the Working Group on Inputs to the Marine Environmental

* OSPAR Commission (1998). "Draft monitoring guidelines for the analysis of PAH´s in sediments", OSPAR

* K.M.Evans, R.A. Gill, W.J.Robotham (1990). "The PAH and Organic Content of Sediment Particle Size Fractions"- Water, Air and Soil Pollution Vol 51, pp 13-31

* Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – DOQ-CGCRE-008, revisão 02- Junho/2007.

Determinação de pesticidas organoclorados na precipitação seca e húmida

* APHA - AWWA-WPCF. 2005. "Standard Methods for The Examination of Water and Waste Water". 21th Edition - Washington

* WELLS. D. 1987 - "Organic Trace Analysis: Sampling, Storage, Extration and Purification" - Commission of the Europeau Communities Joint Research Centre - Ispra - Italy; pp 20.

* WELLS, D. 1994 - "Errors in Organic Trace Analysis: Separation Science Analytical Management" - SOAFD Marine Laboratory, Aberdeen Scotland: 38 pp.

* C.R. ALLCHIN, C..A. KELLY and J.E. PORTMANN, 1989 "Methods of Analysis for Chlorinated Hydrocarbons in Marine and Others" - Aquatic Environment Protection: Analytical Methods number 6 - Ministry of Agriculture, Fisheries and Food.

* WELLS, D, MAIER, E. A; B. GRIEPINK. 1992 - "Calibrants and Calibration for Chlorobiphenyl Analysis" - International. J. Environ. Anal. Chem, Vol 46, pp 255-264.

* M.F. KHALIL, J. LABBÉ, S. LANTAGNE, A.C. HORTH et M. ARNAC (1984) - "Les Organochlorés dans l'Estuaire du Saint-Laurent" - Sciences et Techniques de l'Eau, vol. 17, nº 1.

* ISO GUIDE 33 1989 "Uses of certifed Reference materials": 12 pp.

* EDDIE A. MAIER; BEN GRIEPINK. 1994 "Quality Assurance Quality Control". European Commission.1:BCR and 2: PHARE Programme: 114 pp.

* W.P. COFINO 1994 - "Interlaboratory studies in Environmental Analysis" – Vrije Universiteit, Institute for Environmental Studies, Amsterdan, the Netherds: 17 pp.

* WELLS, D; E.A. MAIER; B.GRIEPINK. 1992 "Development in the Analysis of Chlorobiphenyls in Environmental Matrices for Certification Purposes" - International J. Environ. Anal. Chem. Vol 46, pp 265-275.

* ASTM D3856-88 - 1991 -"Good Laboratory Practices in Laboratories Engaged in Sampling and Analysis of Water" - Annual Book of ASTM Standards, Vol 11. 02 - Water (II): pp 21 - -30.

* EPA - 1982 - "Method for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater" - Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati OH 45268 - EPA - 600/4-82-057.

* GUIDE 25 UNESCO 1993 - "STANDARD AND REFERENCE MATERIALS FOR MARINE SCIENCE" - Intergovernmental Oceanographic Commission pp 15.

* 1994: JUN - NOV, ROUND 3 - QUASIMEME LABORATORY PERFORMANCE STUDIES

* EUROCHEM GUIDE 1998 – "THE FITNESS FOR PURPOSE OF ANALYTICAL METHODS"- A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.

* RENÉ E. HENDRIKS. 1993 "Extraction of organochlorine pesticides from surface water using an extraction disk" – LC-GC Int. Vol 6, Number 5

Determinação de bifenis policlorados (PCBs) na precipitação seca e húmida

* APHA - AWWA-WPCF. 1998. "Standard Methods for The Examination of Water and Waste Water". 20th Edition - Washington

* WELLS. D. 1987 - "Organic Trace Analysis: Sampling, Storage, Extration and Purification" - Commission of the Europeau Communities Joint Research Centre - Ispra - Italy; pp 20.

* WELLS, D. 1994 - "Errors in Organic Trace Analysis: Separation Science Analytical Management" - SOAFD Marine Laboratory, Aberdeen Scotland: 38 pp.

* C.R. ALLCHIN, C..A. KELLY and J.E. PORTMANN, 1989 "Methods of Analysis for Chlorinated Hydrocarbons in Marine and Others" - Aquatic Environment Protection: Analytical Methods number 6 - Ministry of Agriculture, Fisheries and Food.

* WELLS, D, MAIER, E. A; B. GRIEPINK. 1992 - "Calibrants and Calibration for Chlorobiphenyl Analysis" - International. J. Environ. Anal. Chem, Vol 46, pp 255-264.

* M.F. KHALIL, J. LABBÉ, S. LANTAGNE, A.C. HORTH et M. ARNAC (1984) - "Les Organochlorés dans l'Estuaire du Saint-Laurent" - Sciences et Techniques de l'Eau, vol. 17, nº 1.

* ISO GUIDE 33 1989 "Uses of certifed Reference materials": 12 pp.

* EDDIE A. MAIER; BEN GRIEPINK. 1994 "Quality Assurance Quality Control". European Commission.1:BCR and 2: PHARE Programme: 114 pp.

* W.P. COFINO 1994 - "Interlaboratory studies in Environmental Analysis" - Vrije Universiteit, Institute for Environmental Studies, Amsterdan, the Netherds: 17 pp.

* WELLS, D; E.A. MAIER; B.GRIEPINK. 1992 "Development in the Analysis of Chlorobiphenyls in Environmental Matrices for Certification Purposes" - International J. Environ. Anal. Chem. Vol 46, pp 265-275.

A* STM D3856-88 - 1991 -"Good Laboratory Practices in Laboratories Engaged in Sampling and Analysis of Water" - Annual Book of ASTM Standards, Vol 11. 02 - Water (II): pp 21-30.

* EPA - 1982 - "Method for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater" - Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati OH 45268 - EPA - 600/4-82-057.

* GUIDE 25 UNESCO 1993 - "STANDARD AND REFERENCE MATERIALS FOR MARINE SCIENCE" - Intergovernmental Oceanographic Commission pp 15.

* 1994: JUN - NOV, ROUND 3 - QUASIMEME LABORATORY PERFORMANCE STUDIES

* EUROCHEM GUIDE 1998 – "THE FITNESS FOR PURPOSE OF ANALYTICAL METHODS"- A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.

Determinação de dioxinas, furanos e policlorobifenilos planares na precipitação seca e húmida

* Casanovas J., Rivero L., Lloresn J., Martín M., Fraisse D., Gavinelli M., Cristofori C., Carlos M., Jiménez B., Rivera J., Espadaler I. y Eljarrat E., 1996. "Dioxinas y Furanos Problemática ambiental y metodologia analítica", Ministério de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente - Secretaria de Estado de Medio Ambiente y Vivienda Dirección General de Política Ambiental.

* EPA Method 1613, October 1994. "Tetra-though Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS", U.S. Enviromental Protection Agency Office of Water – Engineering and Analysis Division.

* Norma Portuguesa (NP) EN 1948-1, 2001. "Emissões de fontes fixas – Determinação da concentração mássica de PCDDs/PCDFs – Parte 1: Amostragem", Instituto Português da Qualidade.

* Norma Portuguesa (NP) EN 1948-2, 2002. "Emissões de fontes fixas – Determinação da concentração mássica de PCDDs/PCDFs – Parte 2: Extracção e purificação", Instituto Português da Qualidade.

* Norma Portuguesa (NP) EN 1948-3, 2003. "Emissões de fontes fixas – Determinação da concentração mássica de PCDDs/PCDFs – Parte 3: Identificação e quantificação", Instituto Português da Qualidade.

* Eljarrat E., Caixach J. and Rivera J., 1997. "Effects of Sewage Sludges Contaminated with Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin, Dibenzofurans and Biphenyls on Agricultural Soils", Environmental Science Technology.

* Mclafferty F. And Turecek F., 1993 4th Edition. "Interpretation of Mass Spectra",University Science Books.

* U.S. EPA Method 1668 Revision A, October 1999. "Chlorinated Biphenyl Congeneres in Water, Soil, Sediments and Tissue by HRGC/HRMS", U.S. Enviromental Protection Agency Office of Water – Engineering and Analysis Division

* Ramos L., Eljarrat E., Hernández L., Rivera J. And González M., 1999. "Levels of PCBs and PCDFs in comercial butter samples in Spain", Chemosphere, 38, 3141-3153

* Eljarrat E., Caixach J. and Rivera J., 2001. "Toxic Potency Assessment of Non-and Mono-ortho PCBs, PCDDs, PCDFs, and PAHs in Northwest Mediterranean Sediments (Catlonia, Spain)", Enviroment Scienc & Technology, 35, 3589-3594

Determinação de compostos orgânicos voláteis no ar ambiente

* "CP – 9001 Gas Chromatograph AUTO-TCT – Reference Manual", Chrompack, 1991, Netherlands

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (2001).

Determinação de aldeídos e cetonas no ar ambiente

* Dye, C. and Oehme, M., "Comments concerning the HPLC separation of acrolein from other C3 carbonyl compounds as 2,4-dinitrophenylhydrazones: a proposal for improvement", J. High Res. Chrom., 15: 5-8 (1992).

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (1996).

* Roberts M. R., Gilbert J. C., Rodewald L. B., Wingrove A S., "Modern Experimental Organic Chemistry", Saunders College Publishing - Japan, pp. 700-701 4ª edição.

* Slemr, J., "Determination of volatile carbonyl compounds in clean air", Fresenius J. Anal. Chem., 340: 672-677 (1991).

* Vairavamurthy, A., Roberts, J.M. and Newman, L., "Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review", Atmos. Environ., 26A: 1965-1993 (1992).

* "Waters Sep-Pak DNPH-Silica Cartridge; Care and Use Manual" Milford, USA, Waters Chromatography Publications, Millipore Corp. (1992).

Determinação de partículas em suspensão PM_{10} no ar ambiente - método gravimétrico

* EC Working group on particulate matter. Guidance to member states on PM_{10} monitoring and intercomparisons with the reference method. Draft Final Report, 16 March 2001.
* EMEP manual for measurements of PM_{10} and chemical speciation of aerosol particles, Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC-Report 1/95, revision 1/2001 (2001).

* EMEP-WMO Workshop on Fine Particles - Emissions, Modelling and Measurements, Interlaken, Switzerland, 22-25 November 1999. Kjeller, EMEP/CCC-Report 9/2000.

* EN 12341 "Air quality - Determination of the PM_{10} fraction of suspended particulate matter - Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods" (1998).

* EPA Federal Registrer Vol 62, No 138, Appendix M to part 50: "Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM_{10} in the Atmosphere" (1997).

* "Normas Relativas à Determinação de Partículas em Suspensão no Ar Ambiente pelo Método Gravimétrico - Amostragem de Grande Volume", Direcção Geral da Qualidade do Ambiente (1989).

* WHO - Particulate Matter (PM_{10} and PM2.5). Results of Intercomparison Studies. Conference held in Berlin 3-5 September 1998 (1999).

Determinação de Carbono Orgânico/Carbono Elementar (CO/CE) em partículas

* "OCEC Instrument Manual", version 6.2 - Sunset Laboratory Inc. Thermal/Optical Carbon Analyser (2000)

* Optimizing Thermal – Optical Protocol for Mesuring Atmospheric Organic and Elemental Carbon: The EUSAAR Protocol", Fabrizia Cavalli and Jean- Philippe Putaud, 2008, Joint Research Center – Institute for Environment and sustainability Climite Change Unit.

Determinação de azoto amoniacal em partículas atmosféricas

* Manual de Técnicas SKALAR catnr 1100107/d. Publicação 051590/89032710

* SUESS, MICHAEL J.,Examination of Water for Water for Pollution Control. Vol. 2, WHOROFE, Pergamon Press, Oxford.

* http:www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-1217102-164843/

Determinação de cloretos e sulfatos em partículas atmosféricas

* APHA - AWWA - WPCF, Standard Methods for Examination of Water and Wastewaters, AWWA - WPCF, Washington.

* http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-1217102-164843/

Determinação de nitratos em partículas atmosféricas

* Método SKALAR, catnr. 1100413/d. Publicação 051490/89032710

* APHA – AWWA – WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA – AWWA – WPCF, Washington.

* http: www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-1217102-164843/

Capítulo 7

* Code of Federal Regulations, Title 40, Part 50 (Appendix D), Measurement Principle and Calibration Procedure for the Measurements of Ozone in the Atmosphere, EPA.

* Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril de 2002. Estabelece os valores limite das concentrações no ar ambiente do dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão, chumbo, benzeno e monóxido de carbono, bem como as regras de gestão da qualidade do ar aplicáveis a esses poluentes, transpondo para a ordem interna as Directivas Comunitárias n^{os} 1999/30/CE do Conselho, de 22 de Abril, e 2000/69/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Novembro.

* Decreto-Lei n.º 320/2003, de 20 de Dezembro. Estabelece objectivos a longo prazo, valores-alvo, um limiar de alerta e um limiar de informação ao público para as concentrações do ozono no ar ambiente, bem como as regras de gestão da qualidade do ar aplicáveis a esse poluente, transpondo para a ordem interna a Directiva 2002/3/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Fevereiro de 2002, relativa ao ozono no ar ambiente.

* Decreto-Lei n.º 351/2007, de 23 de Outubro. Relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente.

* Directiva 2004/107/CE do Parlamento Europeu e do Conselho 15 de Dezembro de2004, relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente.

* Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (1996).

* EMEP "The status of monitoring within EMEP: Quality of measurements and data completeness. Monitoring strategy", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Note 3/95, (1995).

* EN 12341:1999 '*Air Quality — Determination of the PM_{10} fraction of suspended particulate matter — Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods*'.

* EN 14211:2005 '*Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence*'.

* EN 14212:2005 '*Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of sulphur dioxide by ultraviolet fluorescence*'.

* EN 14625:2005 '*Ambient air quality —Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry*

* EN 14626:2005 '*Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by non-dispersive infrared spectroscopy*'.

* EN 14662:2005 — Partes 1, 2 e 3 '*Ambient air quality — Standard method for measurement of benzene concentrations*'.

* EN 14902:2005 '*Ambient air quality — Standard method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM_{10} fraction of suspended particulate matter*'

* EN 14907:2005 ‘*Standard gravimetric measurement method for the determination of the $PM_{2,5}$ mass fraction of suspended particulate matter*’.

* International Organisation of Standardization, “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)” (1995).

* ISO 5725 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results” – Parts 1 to 6 (1994).

* ISO 13964 "Air Quality - Determination of ozone in ambient air. Ultraviolet photometric method" (1998).

* McElroy, F.F., Mikel, D., Nees, M., “Determination of Ozone by Ultraviolet Analysis”, EPA, 1997.

* McElroy, F.F., “Tranfer Standards for the Calibration of Ambient Air Monitoring Analizers for Ozone”, EPA-600/4-79-056 (1979).

* NP EN ISO 9000 "Sistemas de gestão da qualidade. Fundamentos e vocabulário" (2005).

* NP EN ISO 9000-1 "Normas para a gestão da qualidade e garantia da qualidade.Parte 1: Linhas de orientação para a sua selecção e uso” (1995).

* NP EN ISO 9004 "Sistemas de gestão da qualidade. Linhas de orientação para a melhoria do desempenho" (2000).

* P. Hofer, B. Buchmann, A. Herzog, “Traceability, Uncertainty and Assessment Criteria of Surface Ozone Measurements” Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA) and Global Atmosphere Watch - World Calibration Centre for Surface Ozone and Carbon Monoxide, EMPA-WCC Report 98/5 (1998).

* Paur, R.J., McElroy, F.F., “Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone”, EPA-600/4-79-057 (1979).

* “Quality Assurance and Accreditation of Air Pollution Laboratories – Proceedings”. European Reference Laboratory of Air Pollution – European Commission, JRC, Environment Institute (1996).

* Siegel, S., "Nonparametric Statistics for the Behavioral Sciences". New York, McGraw-Hill (1956).

Capítulo 8

* EMEP "The status of monitoring within EMEP: Quality of measurements and data completeness. Monitoring strategy", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Note 3/95 (1995).

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (2001).

* NP EN ISO 9000 "Sistemas de gestão da qualidade. Fundamentos e vocabulário" (2005).

* NP EN ISO 9000-1 "Normas para a gestão da qualidade e garantia da qualidade. Parte 1: Linhas de orientação para a sua selecção e uso (1995).

* NP EN ISO 9004 "Sistemas de gestão da qualidade. Linhas de orientação para a melhoria do desempenho" (2000).

* "Quality Assurance and Accreditation of Air Pollution Laboratories Proceedings" - October 15-16, 1996, Italy. Edited by D.van Velzen, pp.164 (1997).

* Siegel, S., "Nonparametric Statistics for the Behavioral Sciences". New York, McGraw-Hill (1956).

Bibliografia geral

* Directiva CNQ 24 "Auditorias internas e revisões do sistema da qualidade de laboratórios" (1993).

* Directiva CNQ 26 "Certificados de Calibração. Requisitos de conteúdo para laboratórios acreditados" (1998).

* Directiva CNQ 30 "Comparações interlaboratoriais de medições. Requisitos para a sua realização" (2000).

* Directiva CNQ 31 "Acreditação de entidades. Regras gerais" (2000).

* EA-3/01 European co-operation for Accreditation. Publication Reference "EA Conditions for the Use of Accreditation Marks" (2001).

* EAL-P11 European co-operation for Accreditation of Laboratories. Publication Reference "Validation of test methods" (1997).

* EMEP manual for measurements of PM_{10} and chemical speciation of aerosol particles, Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC-Report 1/95, revision 1/2001 (2001).

* "EMEP manual for sampling and chemical analysis", Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC - Report 1/95 (2001).

* LAB/G00 "Guia geral para a acreditação de laboratórios NP EN ISO/IEC 17025" Acreditação de Entidades, Instituto Português da Qualidade, Edição 2 (2001).

* LAB/G03 "Guia para a aceitação de métodos de ensaio internos em laboratórios de ensaio" Acreditação de Entidades, Instituto Português da Qualidade, Edição 1 (1995).

* LAB/G06 "Guia para a aceitação de incertezas em laboratórios de calibração" Acreditação de Entidades, Instituto Português da Qualidade, Projecto 2 (1995).

* NP EN ISO 9000 "Sistemas de gestão da qualidade. Fundamentos e vocabulário" (2005).

* NP EN ISO 9000-1 "Normas para a gestão da qualidade e garantia da qualidade. Parte 1 : Linhas de orientação para a sua selecção e uso (1995).

* NP EN ISO 9004 "Sistemas de gestão da qualidade.Linhas de orientação para a melhoria do desempenho" (2000).

* OGC002 "Guia para a acreditação de laboratórios químicos" (2005) (substitui o LAB/G01 "Guia para a acreditação de laboratórios em ensaios químicos" Acreditação de Entidades, Instituto Português da Qualidade, Edição 3 (2000)).

* "Quality Assurance and Accreditation of Air Pollution Laboratories Proceedings" - October 15-16, 1996, Italy. Edited by D.van Velzen, pp.164 (1997).

* Recomendação CNQ 4 "Exemplos de períodos iniciais de calibração de instrumentos de medição" (1999).

* VIM - Vocabulário Internacional de Metrologia. Termos fundamentais e gerais. Instituto Português da Qualidade (2008).

ANEXOS

Anexo I

Factores de conversão de unidades, ppm - µg/m^3, para os poluentes CO, NO_2, NO_x, NO, O_3, SO_2 e C_6H_6.

Os factores de conversão a utilizar para a conversão de 1 ppm (1000 ppb) em µg/m^3, para uma temperatura de 293 K e uma pressão de 101,3 kPa, são os seguintes:

Quadro VII

Conversão de unidades, ppm-µg/m^3, para alguns poluentes.

CO	1 ppm = 1164,2 µg/m^3
NO_2	1 ppm = 1912,5 µg/m^3
NO_x	(expresso em NO_2)
NO	1 ppm = 1247,3 µg/m^3
O_3	1 ppm = 1995,7 µg/m^3
SO_2	1 ppm = 2660,9 µg/m^3
C_6H_6	1 ppm = 3243,0 µg/m^3

$$Ci = \frac{P \times M_{wi}}{R \times T} \times c_i$$

Onde:

- C_i concentração do poluente da espécie i, em µg/m^3
- c_i concentração do poluente da espécie i, em ppm de volume
- R constante dos gases perfeitos, 8,314 x 10-2 mbar.m^3.K-1.mole-1
- T temperatura, em Kelvin, T = 273,15 + t (ºC)
- P pressão, em mbar
- Mwi peso molecular da espécie i, em g/mol

<u>Exemplo da conversão do NO_x:</u>

O NO_x (NO + NO_2) é expresso em ppb.

Para valores de NO = 30 ppb e NO_2 = 60 ppb vem, para o NO_x, 90 ppb ou 0,090 ppm.

Como 1 ppm NO_2 = 1912 µg/m^3 resulta uma concentração de NO_x = 0,090 x 1912 = 172 µg/m^3.

Anexo II

Procedimentos para a recolha e formatação dos dados.

Para facilidade de harmonização dos dados devem ser seguidos os seguintes critérios:

- as unidades de aquisição de dados *(data loggers)* e /ou as unidades de medição com aquisição directa de dados (RS 232), devem estar configuradas para a hora UTC (Tempo Universal). Para se determinar a hora UTC em Portugal, em relação à hora legal de Verão, basta subtrair uma hora. A hora legal de Inverno é igual à hora UTC.

- o registo das medições horárias deve ser colocado no limite superior do intervalo horário (p.ex., para o intervalo de medição entre as 13:00 e as 14:00h, o valor deverá ser registado às 14:00h);

Anexo III

Procedimento operativo para digestão ácida via húmida de amostras de matéria particulada e filtros de ar

1. Objectivo

Pretende-se com este procedimento descrever genericamente o modo como é efectuada a preparação prévia de amostras de matéria particulada e filtros de ar para posterior análise por métodos espectroscópicos.

2. Âmbito

Este procedimento aplica-se a todas as amostras que tenham dado entrada para análise no NOQI Metais e que não permitam a realização directa de análise por métodos espectroscópicos.

3. Siglas, Abreviaturas e Definições

PE – Polietileno
PP - Polipropileno
POWER - % Energia das microondas utilizadas durante a operação de digestão
MRC – Material de Referência Certificado

4. Execução

4.1 Descrição

No pré tratamento das amostras utiliza-se o método de digestão ácida via húmida em sistema microondas ETHOS PLUS, Millestone. O processo de digestão neste sistema microondas envolve a utilização de programas de potência para monitorizar a relação Temperatura / Tempo.

4.2 Pré- tratamento de Amostras de Filtro de Ar

Define-se para efeitos deste procedimento como filtro de ar, a amostra de filtro de quartzo (PM10 ou PM 2,5) que foi submetido à passagem de um determinado volume de ar.

4.3 Digestão de amostras de Filtros de Ar

1) Cortar o filtro em fracções, ½ filtro circular ou ¼ rectangular e colocar no vaso de digestão;
2) Adicionar 10 mL de ácido nítrico destilado;
3) Pesar o conjunto do vaso de digestão antes do colocar no carrossel e registar o peso;
4) Digerir os filtros de acordo com o programa:

Passo	Tempo (minutos)	Temperatura (ºC)	Power (W)	Ventilação (minutos)
1	10	160	400	10
2	10	160	800	10

5) Após a digestão e o arrefecimento, pesar cada conjunto de digestão e registar o peso. Caso haja uma diferença no valor da pesagem inicial e final superior a 10%, a amostra será rejeitada e a digestão repetida;
6) Seguidamente abrir os vasos e verificar se não há qualquer libertação de vapor e se a solução está límpida;

6.1) Caso isso aconteça, decantar para balão volumétrico (classe A c/ H) e preencher o volume até ao traço com água ultra pura (Milli- Q);

6.2) Caso isso não seja observado, deixar a solução em descanso durante 2 horas. Ao fim desse tempo verificar se o sobrenadante já está límpido se isso se constatar decantar para balão volumétrico (classe A c/ H) e preencher o volume até ao traço com água ultra pura (Milli- Q);

6.3) Se após as 2 horas de estágio a solução não estiver límpida deixar a solução em descanso de um dia para o outro. No dia seguinte, verificar se o sobrenadante já está límpido se isso for constatado decantar para balão volumétrico (classe A c/ H) e preencher o volume até ao traço com água ultra pura (Milli- Q);

6.4) Caso isso não aconteça, centrifugar ou filtrar e preencher o volume até ao traço com água ultra pura (Milli- Q).

4.4 Protocolo de Digestão Total de Filtros de Ar

Para a quantificação de Alumínio, Crómio e Silício nas amostras de filtros de ar.

1) Digerir ½ filtro circular ou rectangular (sempre que exista disponível);
2) Cortar o filtro em pedaços (ou dobrar) e colocar no vaso de digestão;
3) Adicionar 5 mL de ácido nítrico + 5 mL de ácido fluorídrico;
4) Pesar o conjunto do vaso de digestão antes do colocar no carrossel e registar o peso;
5) Digerir os filtros de acordo com o programa:

Passo	Tempo (minutos)	Temperatura (ºC)	Power (W)	Ventilação (minutos)
1	10	160	400	10
2	10	160	800	10

6) Após a digestão e o arrefecimento, pesar cada conjunto de digestão e registar o peso. Caso haja uma diferença no valor da pesagem inicial e final superior a 10%, a amostra será rejeitada e a digestão repetida;
7) Seguidamente abrir os vasos e verificar se não qualquer libertação de vapor e se a solução está límpida;

7.1) Caso isso aconteça, decantar para balão volumétrico (classe A c/ H) e preencher o volume até ao traço com água ultra pura (Milli- Q);

7.2) Caso isso não seja observado, deixar a solução em descanso durante 2 horas. Ao fim desse tempo verificar se o sobrenadante já está límpido se isso se constatar decantar para balão volumétrico (classe A c/ H) e preencher o volume até ao traço com água ultra pura (Milli- Q);

7.3) Se após as 2 horas de estágio a solução não estiver límpida deixar a solução em descanso de um dia para o outro. No dia seguinte, verificar se o sobrenadante já está límpido se isso for constatado decantar para balão volumétrico (classe A c/ H) e preencher o volume até ao traço com água ultra pura (Milli- Q);

7.4) Caso isso não aconteça, centrifugar ou filtrar e preencher o volume até ao traço com água ultra pura (Milli- Q).

4.5 Lavagem dos Vasos de Digestão

Para a lavagem dos vasos de digestão, efectuar os seguintes passos:
1) Passar os vasos 2 a 3 vezes com água da torneira;
2) Encher os vasos com água da torneira e deixar em repouso de um dia para o outro;
3) Passar por água da torneira e adicionar 5 mL de ácido nítrico destilado;
4) Colocar os vasos no microondas e usar o programa de limpeza de vasos (Tempo: 10 min.; Temp.: 150 0C; Power 500W);
5) Despejar o ácido após a realização do programa de limpezas e passar 3 vezes por água ultra pura;

6) Encher os vasos com solução de ácido nítrico a 10% destilado e guardar.

4.6 Controlo da Qualidade Analítica

A validação do procedimento de preparação da amostra é efectuado de acordo com o descrito nos protocolos e o modo como é realizada a avaliação dos diferentes parâmetros de controlo encontra-se descrito no respectivo método analítico.

4.7 Cálculos para Amostras de Filtros de Ar

4.7.1 Para digestão de filtros rectangulares

Fórmula de Cálculo Base cálculo: 1 filtro

$$(Ci \times Fd \times 50\ ml) \times 4 = \quad mg\ analito$$

Onde:
Ci= concentração lida mg/mL
Fd = factor de diluição
50 mL = Volume final da digestão
Factor correcção p/filtro total= 4

4.7.2 Para digestão de filtros circulares

Fórmula de Cálculo Base cálculo: 1 filtro

$$(Ci \times Fd \times 50\ ml) \times 2 = \quad mg\ analito$$

Onde:
Ci = concentração lida mg/mL
Fd = factor de diluição
50 mL = Volume final da digestão
Factor correcção p/filtro total: 2

5. Documentação Aplicável

MI-MET 121 - Manual de Instrução do Sistema Microondas ETHOS PLUS, Millestone.

Anexo IV

Folhas de registo da manutenção dos equipamentos de amostragem e análise de O_3, NO_x, SO_2, CO, HC, BTX, PM_{10}

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território

ANALISADOR DE OZONO

ESTAÇÃO: .... Nº DE SÉRIE DO ANALISADOR : ....

LOCAL:.. Nº DE CADASTRO DO ANALISADOR:........................... O RESPONSÁVEL:..

Substituição do filtro PTFE	Limpeza ou substituição do filtro ventilador	Controlo geral dos sinais eléctricos	Ozonização dos tubos de amostragem	Controlo do bloco óptico e fluidos	Controlo de calibração (uni ou multiponto)	Verificação e/ou manutenção da bomba	Verificação e/ou ajuste dos sinais de "medida e referência"	Substituição do filtro de ozono	Limpeza dos blocos óptico e fluido	Substituição da lâmpada UV	Manutenção do gerador de ozono	Manutenção da electroválvula de ciclo	Valores dos K, Span, "Medida" e "Referência"
Q	*Q*	*Q*	*Q*	*Q-SQN*	*Q/S*	*S-SQN*	*A-SQN*	*A-SQN*	*A-SQN*	*B-SQN*	*A-SQN*	*A-SQN*	*Q*
__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	---------
__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	---------
__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	---------
__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	---------
__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	---------
__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	---------
__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	---------
__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	---------
__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	__/__/____	---------

Q - Quinzenalmente *S - Semestralmente* *A - Anualmente* *B - Bianualmente* *SQN - Sempre Que Necessário*

OBSERVAÇÕES: ....

....

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território

ANALISADOR DE DIÓXIDO DE ENXOFRE

ESTAÇÃO: .... Nº DE SÉRIE DO ANALISADOR : ....

LOCAL:.. Nº DE CADASTRO DO ANALISADOR:......................... O RESPONSÁVEL:...

Substituição do filtro PTFE	Limpeza ou substituição do filtro do ventilador	Controlo geral dos sinais eléctricos	Controlo de calibração (uni ou multiponto)	Substituição do filtro de zero	Limpeza do filtro ou restrictor de caudal	Verificação e/ou manutenção da bomba	Banco de permeação- Limpeza do filtro ou restrictor de caudal	Limpeza da câmara de medida	Substituição do tubo de permeação	Reajuste mecânico da lâmpada UV	Reajuste electrónico do sinal de UV	Substituição da lâmpada UV	Valores dos "K" e Span
Q	*Q*	*Q*	*Q/T*	*S-SQN*	*S-SQN*	*S-SQN*	*S-SQN*	*A-SQN*	*B-SQN*	*SQN*	*SQN*	*SQN*	*Q*

Q - Quinzenalmente T -Trimestralmente S -Semestralmente A-Anualmente B - Bianualmente SQN - Sempre Que Necessário

OBSERVAÇÕES: ....

....

ANALISADOR DE MONÓXIDO DE CARBONO

ESTAÇÃO: .... Nº DE SÉRIE DO ANALISADOR : ....

LOCAL:.. Nº DE CADASTRO DO ANALISADOR:........................... O RESPONSÁVEL:..

Substituição do filtro PTFE	Limpeza ou substituição do filtro do ventilador	Controlo geral dos sinais eléctricos	Controlo de calibração (uni ou multiponto)	Controlo dos blocos óptico e pneumático	Substituição do Palladium do filtro de zero	Limpeza do restrictor de caudal	Verificação e/ou manutenção da bomba	Limpeza do bloco óptico	Verificação e/ou substituição do motor chopper	Realinhamento do percurso óptico	Substituição da fonte de infravermelhos	Limpeza do sistema de amostragem	Valores dos "K" e Span
Q	*Q*	*Q*	*Q/T*	*Q*	*S-SQN*	*S-SQN*	*S-SQN*	*A-SQN*	*A-SQN*	*SQN*	*SQN*	*SQN*	*Q*

Q - Quinzenalmente *T -Trimestralmente* *S -Semestralmente* *A - Anualmente* *SQN - Sempre Que Necessário*

OBSERVAÇÕES: ....

....

ANALISADOR DE HIDROCARBONETOS

ESTAÇÃO: .... Nº DE SÉRIE DO ANALISADOR : ....

LOCAL:.. Nº DE CADASTRO DO ANALISADOR:................................ O RESPONSÁVEL:..

Substituição do filtro PTFE	Controlo geral dos sinais eléctricos	Controlo de calibração	Controlo das temperaturas	Controlo dos caudais e pressões	Verificação e/ou manutenção da bomba	Manutenção do conversor de ar zero	Manutenção do conversor de Não Metânicos	Ajuste do amplificador do FID	Inspecção e/ou limpeza do FID	Ajuste do circuito pneumático	Valores dos "K" e Span
Q	*Q*	*Q*	*Q*	*Q*	*S-SQN*	*A*	*A*	*A-SQN*	*B-SQN*	*SQN*	*Q*

Q - Quinzenalmente *S -Semestralmente* *A - Anualmente* *B - Bianualmente* *SQN - Sempre Que Necessário*

OBSERVAÇÕES: ....

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território

ANALISADOR DE BTX

ESTAÇÃO: .... Nº DE SÉRIE DO ANALISADOR : ....
LOCAL:.. Nº DE CADASTRO DO ANALISADOR:......................... O RESPONSÁVEL:......................................

Controlo de caudal da bomba em "Sampling" e em "Injection"	Purga dos tubos de adsorção	Controlo de pressões e temperaturas	Verificação geral dos sinais eléctricos	Verificação e/ou ajuste da posição das janelas de retenção	Controlo de calibração	Controlo de fugas	Controlo de caudal de hidrogénio e ar ou azoto no FID/PID	Verificação e/ou manutenção da bomba	Limpeza do sistema de amostragem	Valores dos factores de sensibilidade
SEM	***Q***	***Q***	***Q***	***Q-SQN***	***Q-SQN***	***Q-SQN***	***M***	***S***	***T-SQN***	***Q-SQN***
--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--------
--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--------
--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--------
--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--------
--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--------
--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--------
--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--------
--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--------
--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--|--|--	--------

Q - Quinzenalmente *T -Trimestralmente* *S -Semestralmente* *A-Anualmente* *SQN - Sempre Que Necessário*

OBSERVAÇÕES: ....

ANALISADOR DE ÓXIDOS DE AZOTO

ESTAÇÃO: .... Nº DE SÉRIE DO ANALISADOR : ....

LOCAL:.. Nº DE CADASTRO DO ANALISADOR:....................... O RESPONSÁVEL:..................................

Substituição do filtro PTFE	Limpeza ou substituição do filtro ventilador	Controlo geral dos sinais eléctricos e do bloco óptico	Controlo de calibração (uni ou multiponto)	Substituição do carvão activado da bomba	Substituição do filtro de entrada de ozono	Limpeza da câmara de reacção e restrictores	Manutenção do gerador de ozono	Verificação e/ou manutenção da bomba	Banco de permeação- Substituição da sílica e carvão activado do filtro de zero	Substituição da carga e controlo da eficiência do conversor catalítico	Manutenção do banco de permeação (limpeza do restrictor e filtro de caudal)	Substituição do tubo de permeação	Valores dos "K" e Span
Q	*Q*	*Q*	*Q/T*	*T-SQN*	*T-SQN*	*T-SQN*	*S-SQN*	*S-SQN*	*S-SQN*	*A-SQN*	*A-SQN*	*16 M*	*Q*

Q - Quinzenalmente; T - Trimestralmente; S - Semestralmente; A - Anualmente; 16 M - 16 Meses; SQN - Sempre Que Necessário

OBSERVAÇÕES: ....

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território

MONITOR DE PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO - Radiação Beta

ESTAÇÃO: .... Nº DE SÉRIE DO ANALISADOR : ....

LOCAL:.. Nº DE CADASTRO DO ANALISADOR:......................... O RESPONSÁVEL:.................................

Inspecção de depósitos na fita	Controlo geral dos sinais eléctricos	Teste dos sistemas mecânicos	Controlo de calibração do caudal	Controlo de calibração da massa	Limpeza do sistema de amostragem	Verificação da frequência da fonte radioactiva *	Substituição da fonte radioactiva *	Verificação e/ou manutenção da bomba	Substituição da fita de fibra de vidro	Substituição do papel da impressora	Substituição da tinta de impressão	Valores de calibração
Q	*Q*	*S-SQN*	*S-SQN*	*S-SQN*	*S-SQN*	*SQN*	*3-SQN*	*S-SQN*	*SQN*	*SQN*	*SQN*	*S-SQN*

*Q - Quinzenalmente S - Semestralmente 3 - De 3 em 3 anos SQN - Sempre Que Necessário * Alguns modelos*

OBSERVAÇÕES: ....

....

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território

MONITOR DE PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO - Método gravimétrico

ESTAÇÃO: .... Nº DE SÉRIE DO ANALISADOR : ....
LOCAL:... Nº DE CADASTRO DO ANALISADOR:......................... O RESPONSÁVEL:......................................

Verificação do caudal de aspiração	Limpeza da cabeça de amostragem	Calibração do caudal de aspiração	Verificação de fugas	Substituição das escovas do motor ou do próprio motor	Calibração do caudal após intervenção ao nível do motor	Valores de calibração
D	*Q*	*T*	*T*	*SQN*	*S-SQN*	*S-SQN*

D - Diariamente *T -Trimestralmente* *SQN -Sempre que necessário*

OBSERVAÇÕES: ....

Glossário

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
AO	Analisador de ozono
BAM	"Federal Institute for Material Research and Testing"
BIPM	"Bureau Internacional des Poids et Mesures"
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
BCR	"Bureau of Comunity of Reference"
Canister	Botija para recolha de amostras gasosas
Cartucho	Cartucho preenchido com um adsorvente químico para fixação de compostos químicos durante a amostragem de ar ambiente
CEN	Comité Europeu de Normalização
CH_4	Metano
Chopper	Motor
CO	Carbono orgânico
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
COV	Compostos orgânicos voláteis
CoV	Coeficiente de variação
COVNM	Hidrocarbonetos leves-não-metânicos
CE	Carbono elementar
DEM	Formato informático
DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
DRA	Direcção Regional do Ambiente (Açores e Madeira)
DRAOT	Direcção Regional do Ambiente e Ordenamento do Território
EMEP	"Cooperative programe for monitoring and Evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe"
EN	Norma Europeia
EoI	"Exchange of Information", é o termo em inglês para a Decisão 1997/101 do Concelho, de 27 de Janeiro
ERLAP	Laboratório Europeu de Referência da Poluição do Ar em Ispra
EUROAIRNET	Rede Europeia de Monitorização da Qualidade do Ar
FID	Detecção por Ionização de Chama
GNGQAr	Gestor Nacional para a Garantia da Qualidade do Ar
GPT	Titulação em fase gasosa
GQ	Gestor de Qualidade
HC	Hidrocarbonetos
HCl	Ácido clorídrico
He-	Hélio
HPLC	Cromatrografia líquida de alta eficiência
IEC	"International Electrotechnical Commission"
IM	Instituto de Meteorologia
Inlet	Entrada
IPQ	Instituto Português da Qualidade
ISO	Organização Internacional de Normalização
KCl	Cloreto de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
LRA-QAR	Laboratório de Referência do Ambiente - Qualidade do Ar
M.MAD	Mediana das diferenças das leituras registadas
N_2	Azoto

NILU	"Norwegian Institute for Air Research"
NIST	"U. S. National Institute of Standards and Technology"
nMHC	Hidrocarbonetos não metânicos
NMi	"Institute for Metrology and Technology - Nederlands Meetinstitunt"
NPL	"National Physical Laboratory"
NO	Monóxido de azoto
NO_2	Dióxido de azoto
NO_x	Óxidos de azoto
NP	Norma Portuguesa
O_3	Ozono
OMS	Organização Mundial de Saúde
Outliers	Valores extremos fora do intervalo definido pelo desvio padrão
Outlet	Saída
PAHs	Hidrocarbonetos Policícliclos Aromáticos
pH	Medida da concentração hidrogeniónica de uma solução
PID	Detecção Foto-Ionização
PM_{10}	Especificação para amostragem de partículas torácicas com diâmetro inferior a 10 (m
$PM_{2,5}$	Especificação para amostragem de partículas torácicas com diâmetro inferior a 2,5 (m
ppb	Parte por bilhão
ppm	Parte por milhão
PT	Padrão de transferência
PTB	"Physikalich-Technische Bundesanstalt"
Radiação β	Radiação Beta
RMQAr	Redes de monitorização da Qualidade do ar
Scrubber	Dispositivo de tratamento de gases
SO_2	Dióxido de enxofre
Span	Calibração
SRP	“Standard Reference Photometer”
THC	Hidrocarbonetos totais
Trap	Sistema de captura de compostos químicos
UV	Ultra-violeta
uma	Unidade de massa atómica
WMO	World Meteorological Organization
$\mu g/m^3$	Microgramas por metro cúbico